
SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG

UND **HERMANN KOPP.**

BAND CI.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1857.

ANNALEN DER CHEMIE UND PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND XXV.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1857.

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

Inhaltsanzeige des CI. Bandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CI. Bandes erstes Heft.

Ueber das Verhalten der Chromsäure unter der Einwirkung des electrischen Stromes;

von Dr. *H. Buff.*

Im vorigen Jahre habe ich in diesen Annalen einige Versuche über das electrolytische Verhalten des Eisenchlorids beschrieben, durch welche ich zu der Folgerung geleitet worden war, dafs Eisenchlorid und Eisenoxyd in ihren wässerigen Lösungen durch den electrischen Strom unmittelbar nicht in Eisen und Sauerstoff, oder in Eisen und Chlor zerlegt werden können. Ich hätte noch hinzufügen können, was ich indessen damals nicht that, dafs man, von bis jetzt bekannten Erfahrungen ausgehend, überhaupt keine Berechtigung hat, die genannten höheren Verbindungsstufen des Eisens zu den Electrolyten zu zählen.

Es sind hauptsächlich die folgenden Gründe, welche mich zu diesem Urtheile bestimmten. Die wässerigen Lösungen des Eisenchlorürs und Eisenchlorids, auch wenn sie so neutral wie möglich sind, verhalten sich gegen den electrischen Strom wie salzsäurehaltige Gemische; d. h. es wird nicht blofs Eisen und Chlor, sondern auch Wasserstoff und Chlor daraus abgeschieden, ganz so, als ob freie Salzsäure vorhanden wäre.

Es ist gewifs, dafs der electrolytische Wasserstoff an seiner Entbindungsstelle reducirend auf das mit Chlor verbundene Eisen einwirkt, und dafs aus diesem Grunde in con-

centrirten Lösungen ein Theil des durch den Strom wirklich ausgeschiedenen Wasserstoffes in Gasform gar nicht zum Vorschein kommt.

In concentrirten, sauren Lösungen des Eisenchlorids, wenn sie vom Strome durchdrungen werden, erscheint am positiven Pole Chlor und wenig Sauerstoff, am negativen Pole weder Wasserstoffgas, noch Eisen. Dabei wird aber das Chlorid nach und nach in Chlorür verwandelt.

Diese Umwandlung in Chlorür zeigt sich auch in neutralen und selbst in basischen Lösungen des Eisenchlorids. Zugleich aber bemerkt man am negativen Pole Wasserstoffgas in geringer Menge und etwas Eisen. Die Menge des letzteren übersteigt in Lösungen, die noch frei von Chlorür waren, gewöhnlich nicht $\frac{1}{10}$ vom Aequivalente der circulirenden Electricität. Für gleiche Quantitäten bewegter Electricität beträgt sie bei Strömen von mäfsiger Stärke merklich mehr, als bei starken Strömen. Mischt man Eisenchlorür zu der Lösung, so vermehrt sich alsbald der Eisenniederschlag an dem negativen Pole.

Die Reduction des Eisenchlorids in Chlorür unter Mitwirkung des Stromes wird durch starke Concentration der Lösungen begünstigt und bleibt bei zunehmender Verdünnung endlich ganz aus. Ist diese Grenze eingetreten, so wird in einer *chlorürfreien* Chloridlösung kein metallisches Eisen ausgefällt und die Menge des entwickelten Wasserstoffgases entspricht genau der Stromstärke.

In solchen verdünnten Lösungen des reinen oder basischen Eisenchlorids erscheint am negativen Pole neben Wasserstoffgas auch Eisenoxydhydrat von rein rother Farbe, nicht als directes Resultat einer Electrolyse, sondern weil das Lösungsmittel, die Salzsäure, allmälig nach dem andern Pole hin gezogen wird. Wären Eisenoxyd und Eisenchlorid Electrolyte in dem Sinne, dafs das eine in Oxydul und

Sauerstoff, das andere in Chlorür und Chlor zersetzt werden könnte, so dürfte man bei dem zuletzt erwähnten Versuche am negativen Pole eine Ausscheidung von Metall oder doch wenigstens von Eisenoxydulhydrat erwarten. Weder das eine noch das andere fand aber statt, sobald bei zunehmender Verdünnung der Wasserstoff aufhörte, reducirend zu wirken, und die ausgeschiedene Menge desselben ein Aequivalent der Stromstärke wurde.

Vor Kurzem hat Geuther electrolytische Versuche beschrieben, durch deren Ergebnisse er veranlafst wurde, einen Theil der von mir, wie vorher erwähnt, gezogenen Folgerungen zu bestreiten. Ich sei geneigt, bemerkt er, die Abscheidung von metallischem Eisen aus concentrirten Lösungen des Eisenchlorids einer vorangehenden Reduction dieser Verbindung in Chlorür durch den Wasserstoff zuzuschreiben. Es würden also nach dieser Ansicht (aus einem Atom Eisenchlorid) zwei Atome Eisenchlorür entstehen müssen, während das dritte Atom Chlor durch den *Wasserstoff des zersetzten Wassers* zu Salzsäure gebunden würde. Eine solche Reduction durch den Wasserstoff des Wassers müsse er aber verneinen, indem das Wasser gerade der schwerer zersetzbare Electrolyt, folglich die Annahme einer Einleitung des Processes durch das Vorangehen der Zersetzung des Wassers in diesem Falle gar nicht zulässig sei. Schliefslich spricht dann Geuther seine eigene Meinung dahin aus: dafs das Eisenchlorid durch den Strom selbst in zwei Aequivalente Chlorür auf ein Chlor zerlegt werde.

Wie man leicht bemerken wird, kämpft Geuther, indem er meine Vorstellungsweise von der Ueberführung des Eisenchlorids in Eisenchlorür angreift, eigentlich nur mit solchen Schwierigkeiten, die er sich selbst geschaffen hatte; denn dafs Wasserzersetzung der Reduction des Eisenchlorids als wesentliche Bedingung vorausgehen müsse, habe ich

nirgends behauptet. Diejenigen Gründe, welche ich selbst für meine Ansicht geltend zu machen suchte und die ich vorher nochmals kurz zusammengestellt habe, sind von Geuther nur unvollkommen beachtet und noch weniger widerlegt worden.

In der That hatte Geuther seine Ansicht über die Zersetzung des Eisenchlorids schon im Voraus festgestellt. Diese Ansicht war ihm durch seine Erfahrungen über das electrolytische Verhalten der Chromsäure eingeflöfst worden. Indem er nämlich electrische Ströme durch wässerige Lösungen der reinen Chromsäure leitete, bemerkte er, dafs am positiven Pole Sauerstoff, am negativen Wasserstoffgas und metallisches Chrom abgesetzt wurde, während die Säure in die Verbinbindung CrO_2, d. h. in chromsaures Chromoxyd reducirt wurde. Zugleich glaubte er gefunden zu haben, dafs die ausgeschiedene Sauerstoffmenge den Betrag des Aequivalentes der circulirenden Electricitätsmenge bis zu $\frac{1}{3}$ und mehr übersteige, und er hielt sich hierdurch zu dem Schlusse genöthigt, dafs die Chromsäure ein Electrolyt sei und durch den Strom in CrO_2 und O zerlegt werde.

Indem ich die Bündigkeit dieser Folgerung dahin gestellt sein lasse, mag es genügen, die Aufmerksamkeit des Lesers nur auf die Thatsache selbst zu richten, die so ungewöhnlich, und von allen bisher bekannten Erfahrungen in dem Grade abweichend ist, dafs es mir nothwendig schien, die Richtigkeit derselben einer Prüfung zu unterwerfen. Zu diesem Zwecke sind aufser der chemisch reinen Chromsäure auch das neutrale und saure chromsaure Kali der Einwirkung des electrischen Stromes unterworfen worden.

Das bei diesen Zersetzungsversuchen angewendete Verfahren war das gewöhnliche. Die Chromlösung wurde in ein Glasgefäfs gebracht, von genügender Weite, um bequem zwei Mefsröhren von 11 bis 12 Millimeter Durchmesser aufnehmen

zu können. In diesen Röhren war das Cubikcentimeter durch Theilstriche in vier Unterabtheilungen gebracht. Die Zuleitung des Stromes geschah durch gebogene Glasröhren, mit Quecksilber gefüllt, an deren unterem, unter dem Meſsrohre befindlichen Ende, eingeschmolzene Platindrähte hervorragten. Derselbe Strom ging gleichzeitig durch ein Voltameter, welches reine Schwefelsäure von 1,2 spec. Gew. enthielt. Die Gase setzten sich an Platindrähten ab. Nur Wasserstoff wurde gesammelt. Das dazu benutzte Meſsrohr war übrigens von gleicher Weite und Einrichtung, wie die vorher beschriebenen. Die Volumbestimmung der gesammelten Gase geschah stets bei gleicher Temperatur und unter gleichem Drucke, zu welchem Behufe die Flüssigkeitssäulen in den drei Meſsröhren vor dem Ablesen immer auf gleiche Höhe gerichtet wurden. Eine besondere Bestimmung von Druck und Temperatur wurde dadurch überflüssig.

Die Dauer der einzelnen Versuche, so wie die in einer Tangentenbussole bewirkten, theilweise nicht ganz festen Ablenkungen (und zwar jedesmal das Mittel der östlichen und westlichen Ablenkungen) sind zwar notirt worden, mehr jedoch der Controlle wegen, als zur Stütze der gezogenen Folgerungen.

Hier folgen die Ergebnisse der Versuche :

In den tabellarischen Zusammenstellungen bedeutet t die Versuchsdauer in Minuten, α das Mittel der östlichen und westlichen Ablenkung in Graden; O und H die Volume von Sauerstoff- und Wasserstoffgas, welche durch Electrolyse der Chromlösung erhalten worden sind, endlich V das Volum des im Voltameter erhaltenen Wasserstoffs.

1) Electrolyse des neutralen (gelben) chromsauren Kalis.

Ein Theil des trockenen Salzes in 10 Theilen Wasser gelöst :

		Chromlösung;	Voltameter	
t′	a°	O	H	V
4′	6°	17,5	37	37
5′	7°,15	27,5	55,1	55,1
44′	1°,2	39,0	79,0	79,2

Die Gasentwickelung aus der Chromlösung entspricht, wie man sieht, dem electrolytischen Gesetze. Ein kleiner Sauerstoffverlust durch Absorption trifft hauptsächlich nur den ersten Versuch, weil das Sauerstoffrohr von einem Versuche zum anderen nicht frisch mit Flüssigkeit gefüllt worden war. Die Flüssigkeit in der Umgebung des positiven Pols röthete sich allmälig und nahm saure Reaction an, die Flüssigkeit in der Umgebung des negativen Pols wurde alkalisch. Das neutrale chromsaure Kali verhält sich also gegen den electrischen Strom ganz so, wie schwefelsaures Kali und andere neutrale Kalisalze. Am positiven Pole wird Säure und Sauerstoff, am negativen Pole Kalium abgeschieden, welches letztere dann durch seine Rückwirkung auf die Flüssigkeit Aetzkali und Wasserstoffgas bildet. Von einer reducirenden Einwirkung dieses Wasserstoffes auf die Chromsäure liefs sich nichts wahrnehmen, eben so wenig von einer directen Zersetzung der Chromsäure.

2) Electrolyse der reinen Chromsäure *).

Ein Theil trockener Säure in 18,5 Theilen Wasser gelöst:

		Chromlösung;	Voltameter		
t′	a°	O	H	V	$\frac{100 \cdot H}{V}$
20′	1°,5	25,4	19	51,5	36,9
6′	7°,9	35,3	32,5	73,6	44,1
6′	7°,55	*35,1	7,4	70,0	10,5

*) Diese Chromsäure war chemisch rein; ich verdankte dieselbe der Gefälligkeit des Herrn A. Moldenhauer, Assistenten im chemischen Laboratorium.

Diese Versuche lehren, dafs die Menge des aus der wässerigen Chromsäure entwickelten Sauerstoffgases so genau, als man bei derartigen Versuchen nur erwarten kann, die Hälfte beträgt von dem im Voltameter gleichzeitig erhaltenen Wasserstoffgase. Dagegen war ein beträchtlicher Theil des diesem Sauerstoffe correspondirenden Wasserstoffgases verschwunden. Dieser Verlust bleibt unter verschiedenen Umständen nicht gleich, wie sich am deutlichsten aus der letzten Spalte der Tabelle ergiebt, in welcher die aus der Chromlösung erhaltenen Wasserstoffmengen auf gleiche Quantitäten bewegter Electricität reducirt sind. Bei den zwei ersten Versuchen hatte sich das Gas an ein und demselben Platindrahte abgesetzt. Der Verlust war dessen ungeachtet nicht gleich geblieben, sondern zeigte sich am gröfsten bei der geringsten Stromstärke. Bei den zwei letzten Versuchen waren in gleichen Zeiten fast gleiche Electricitätsmengen durch die Flüssigkeit gegangen; das eine mal (bei dem dritten Versuche) hatte man aber ein Platinblech von 1,5 Zoll Länge und 1 Zoll Breite spiralförmig um den Poldraht gebogen. Diese Abänderung veranlafste, wie ersichtlich, eine sehr bedeutende Verminderung des Absatzes von Wasserstoffgas. Als ein noch gröfseres Platinblech von 2 Zoll Länge und 1¼ Zoll Breite des eingetauchten Theils als Polplatte verwendet wurde, verschwand jede Spur von Wasserstoffgas, selbst bei einer Vermehrung der Stromstärke bis zu 11° Ablenkung der Nadel. Bei 19° noch zeigte sich nur sehr wenig Gas. Wohl aber färbte sich die Flüssigkeit in der Umgebung des negativen Pols rasch dunkelbraun-roth, beweisend, dafs an dieser Stelle chromsaures Chromoxyd gebildet wurde. Der mit dieser Bildung zusammenhängende Reductionsprocefs, welchen Geuther einer directen Zersetzung der Chromsäure (CrO_3) durch den electrischen Strom zuschreibt, ist also wesentlich davon abhängig, dafs man der in die Flüssigkeit

eindringenden Electricität Zeit läſst, oder daſs man ihr eine möglichst groſse Anzahl Uebergangspunkte darbietet. Mit einem Worte, die Ausscheidung von Wasserstoffgas mindert sich mit der Dichtigkeit des eindringenden Stromes, und im umgekehrten Verhältnisse wird die Reduction der Chromsäure beschleunigt.

Gleich wie durch Vergröſserung der Uebergangsfläche des Stromes konnte auch durch einen Zusatz von Schwefelsäure die Absorption des Wasserstoffes begünstigt werden. Dieſs ergiebt sich aus den folgenden Zersetzungsversuchen, bei welchen das Platinblech von 1½ Zoll Länge und 1 Zoll Breite als negative Polplatte diente.

		Chromlösung;	Voltameter	
t′	a^0	H	V	$\frac{100 \cdot H}{V}$
		Reine Chromsäure:		
5′	6°,8	2,2	50,8	4,3
4′	9°,65	7,2	62,0	16,1
		Chromsäure gemischt mit Schwefelsäure:		
4′	9°,4	0,6	57,2	1,0
3′	12°,8	1,6	61,2	2,6

Bei Anwendung gröſserer Platten oder schwächerer Ströme blieb die Gasentwickelung in der schwefelsauren Chromsäure ganz aus; dabei verwandelte sich die Flüssigkeit nach und nach in die grüne Lösung von schwefelsaurem Chromoxyd.

Der Nutzen der Schwefelsäure während dieses Vorganges kann offenbar nur darin bestanden haben, daſs durch ihre Gegenwart das durch die Reduction der Chromsäure gebildete Chromoxyd das erforderliche Auflösungsmittel fand.

3) Electrolyse des sauren chromsauren Kalis.

Ein Theil des trockenen Salzes aufgelöst in 10 Theilen Wasser:

		Chromlösung;	Voltameter		
t′	a°	O	H	V	$\frac{100 \cdot H}{V}$
20′	1°,3	18	22,5	39,4	57,1
6′	4°,6	21,1	39,3	43,8	89,7
51′	0°,3	11,7	1,6	23,5	6,8

Saures chromsaures Kali unter dem Einflusse des Stromes verhält sich ähnlich der reinen Chromsäure, nur ist die Absorption des Wasserstoffes am negativen Pole geringer. Die Flüssigkeit nimmt bei längere Zeit fortgesetzter Einwirkung des Stromes eine dunkele, rothbraune Farbe an.

4) Electrolyse des sauren chromsauren Kalis, gemischt mit ⅛ seines Volums concentrirter Schwefelsäure:

		Chromlösung;	Voltameter		
t′	a°	O	H	V	$\frac{100 \cdot H}{V}$
3′	21°	51,7	44,5	103	43,2
6′	5°	23,5	13,4	47	28,5
26′	1°	18,5	0,5	38	1,3

Der in die Lösung des chromsauren Kalis eingetauchte negative Pol war bei diesen und den vorhergehenden Versuchen ein Platindraht. Die Wasserstoffabsorption wurde durch den Zusatz der Schwefelsäure sehr bedeutend verstärkt. Sie wurde bis zu 10° Ablenkung der Nadel vollständig, als man an dem Drahte ein kleines Platinblech befestigte. Saures chromsaures Kali, mit Schwefelsäure in hinreichender Menge gemischt, wirkt also ganz so, wie freie Chromsäure bei Schwefelsäurezusatz. Letzterer hat augenscheinlich nicht blofs den Zweck, die Chromsäure vollständig vom Kali zu trennen, sondern begünstigt auch noch dadurch den Effect, dafs das durch die Wasserstoffabsorption frei gewordene Chromoxyd sich mit der Schwefelsäure verbindet. In der That wird bei richtigem Verhältnisse der Mischung und fortgesetzter Einwirkung des Stromes die ganze Flüssigkeit in eine Lösung von Chromalaun verwandelt.

Die im Vorstehenden beschriebenen Versuche über die Zersetzung der Chromsäure und ihrer Verbindungen mit Kali stimmen darin alle überein, dafs der aus Chromsäure-Lösungen electrisch ausgeschiedene Sauerstoff sich verhält wie die Menge der in Bewegung gesetzten Electricität, dafs also hier eine Abweichung von den bekannten Gesetzen nicht stattfindet. Die Ursachen, warum Geuther zu einem anderen Resultate gelangte, lassen sich aus seinen Mittheilungen wenn nicht mit Deutlichkeit übersehen, doch mit einigem Rechte vermuthen. Er hat nämlich die zersetzende Kraft der von ihm benutzten Ströme nicht direct, d. h. voltametrisch gemessen, sondern aus den Anzeigen einer Tangentenbussole berechnet. In wie weit aber, unter den Umständen, unter welchen er die Tangentenbussole benutzte, ein solches Verfahren zulässig war, darüber ist vielleicht eine Voruntersuchung mit der nöthigen Sorgfalt nicht ausgeführt worden. Sicher findet sich in der Abhandlung nichts darüber mitgetheilt.

Wenn hiernach das Motiv, welches Geuther als entscheidend an die Spitze seiner theoretischen Erörterungen gebracht hatte, aufgegeben werden mufs, so folgt daraus gleichwohl noch nicht, dafs die directe electrische Zerlegung der Chromsäure unbedingt unmöglich sei. Positive Beweise für eine solche Zersetzungsweise sind jedoch bis jetzt nicht geliefert worden und die Analogieen scheinen derselben zu widersprechen.

Zunächst dürfte zu erinnern sein, dafs die Chromsäure des neutralen chromsauren Kalis unzweifelhaft nicht zersetzt wird, indem der Strom dieses Salz direct, in CrO_4, welche Bestandtheile am positiven Pole auftreten, und in K, das am negativen Pole erscheint, zerlegt. Die Chromsäure in ihrer wässerigen Auflösung ist mit Wasser wohl nach ähnlichen Gesetzen verbunden, wie im Kalisalze mit Kali. Ist aber diefs

der Fall, warum sollte Chromsäure-Hydrat unter der Einwirkung des Stromes nicht auch nach ähnlichen Gesetzen zerlegt, d. h. in CrO_4 und H gespalten werden können? Für diese Annahme spricht überdiefs der Umstand, dafs die Leitungsfähigkeit des Wassers durch Zusatz von reiner Chromsäure in sehr bedeutendem Grade vermehrt wird, und dafs dadurch alsbald eine reichliche, sogenannte Wasserzersetzung erhalten werden kann, ähnlich wie es durch Zusatz von Schwefelsäure zum Wasser geschieht.

Die Electrolyse des mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers betrachtet man jetzt allgemein als eine Spaltung des Säurehydrats in SO_4 und H. Auf dieselbe Weise, wie die verdünnte Schwefelsäure, werden die meisten anderen Säure-Auflösungen electrisch zerlegt. Warum sollte gerade die Chromsäure eine Ausnahme machen? Wie verträgt sich zudem mit der Annahme einer directen electrischen Zersetzung der Chromsäure die Thatsache, dafs man durch Veränderung der Stromstärke, durch wechselnde Gröfse der Polfläche, durch Zusatz von Schwefelsäure, es ganz in der Gewalt hat, den verhältnifsmäfsigen Betrag der Wasserstoff-Entwickelung aus flüssiger Chromsäure in mannichfaltiger Weise zu modificiren?

Wenn demnach für die Annahme einer directen Zersetzung der in Wasser aufgelösten Chromsäure in CrO_2 und O bis jetzt weder directe Beweise, noch Analogieen vorliegen, so werden selbstverständlich auch die verschiedenen Folgerungen unhaltbar, welche Geuther bezüglich der Electrolyse anderer höherer Verbindungsstufen, wie des Chromoxyds, des Eisenchlorids u. a. m. daran knüpfte.

Ueber das electrolytische Verhalten der wasserfreien Chromsäure habe ich mir bis jetzt keinen sicheren Aufschlufs verschaffen können. Meine Versuche scheiterten an der Schwierigkeit, diese Verbindung im wasserfreien Zustande zu

gewinnen und zu erhalten, so wie an der Leichtigkeit, womit sie sich während des Schmelzens zersetzt. Gewiſs ist es, daſs die durch die Hitze flüssig gewordene Chromsäure bei sehr geringem Wassergehalte den electrischen Strom leitet und von demselben zersetzt wird. Dabei wird am positiven Pole Sauerstoff, am negativen grünes Chromoxyd abgeschieden.

Ich halte nicht für unmöglich, daſs die vollkommen trockene Säure leitet, ohne zersetzt zu werden. Sie würde sich in diesem Falle dem Verhalten verwandter Verbindungsstufen anschlieſsen, wie dem Eisenoxyd und Mangansuperoxyd, von welchen das letztere sogar ein ziemlich guter Leiter ist. Es fehlt bis jetzt jeder Grund zu der Annahme, daſs Körper, welche im festen Zustande ein demjenigen der Metalle ganz ähnliches Leitungsvermögen, verbunden mit einer derjenigen der einfachen Stoffe analogen electromotorischen Thätigkeit besitzen, sich wie die Electrolyte verhalten sollten, sowie sie flüssig geworden sind.

Die höheren Oxydationsstufen des Mangans und Eisens behaupten bekanntlich Stellungen in der Nähe des negativen Endes der Spannungsreihe. Demgemäſs ist auch ihr Verhalten in der galvanischen Kette. In Salpetersäure getaucht bilden sie mit Zink, das von Schwefelsäure umgeben ist, Ketten von fast gleicher Kraft und ähnlicher Beständigkeit, wie Platin oder Kohle.

Die electromotorischen Kräfte dieser Ketten lieſsen sich leicht mit Hülfe einer Tangentenbussole mit langem Multiplicatordrahte vergleichen. Dem letzteren war noch ein anderer sehr langer Draht zugefügt worden, wodurch ein so groſser Leitungswiderstand entstand, daſs derjenige eines Grove'schen Paares, selbst bei nur wenigen Quadratlinien Oberfläche des eingetauchten Platins, dagegen völlig unmerklich wurde. Unter dieser Bedingung muſste sich die Gröſse der

electromotorischen Kraft wie die Tangente des mittleren Ablenkungsbogens der Nadel verhalten.

Zur Bestimmung der Kraft des Mangansuperoxyds diente ein Stück sehr reinen strahligen Pyrolusits. Verschiedene Stücke natürlichen Eisenoxyds, die geprüft wurden, bewirkten sehr ungleiche, meistens geringe Ablenkungen der Nadel. Ich brachte diefs auf Rechnung einer Vermehrung ihres Leitungswiderstandes durch ihren Kieselerde-Gehalt, und verschaffte mir ein reines Eisenoxyd dadurch, dafs ich einen zwei Linien dicken Eisendraht (a) an seiner unteren Hälfte (so weit er nämlich in die Salpetersäure eingetaucht werden sollte) so lange vor der Löthrohrflamme behandelte, bis er sich mit einer dicken Rinde von Eisenoxyd bedeckt hatte. Ein zweiter Draht (b) wurde durch mehrmaliges Durchziehen durch die Spiritusflamme nur mit einem zarten Anfluge bedeckt; ein dritter (c) wurde in dem Zustande als passives Eisen geprüft. Die gewonnenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Bezeichnung des Stoffes	Ablenkung der Nadel	Electromotorische Kraft
Platin in Form von Draht oder Blech	41°,6	1
Bunsen'sche Kohle	41°,5	0,996
Manganhyperoxyd	44°,0	1,086
Eisenglanz (natürlicher)	29°,0	0,624
Eisendraht (a)	41°,05	0,981
„ (b)	40°,50	0,962
„ (c)	40°,45	0,960
Gufseisen (passiv)	41°,10	0,983

Es ist bemerkenswerth, dafs das passive Eisen fast dieselbe electromotorische Kraft zeigte, wie das mit Oxyd überzogene. Zuweilen verlor es den passiven Zustand während

des Versuches und dann verminderte sich seine Kraft sogleich sehr bedeutend.

Es ist wahrscheinlich, dafs die Oxyde des Chroms, unter ähnlichen Umständen geprüft, sich ähnlich wie Eisenoxyd und Manganoxyd verhalten, und dafs ihre electromotorischen Kräfte diejenigen von Platin und Kohle wohl noch übertreffen würden.

Die Fähigkeit der Chromsäure, Wasserstoff zu absorbiren, hat die Veranlassung zu wiederholten Versuchen gegeben, das saure chromsaure Kali bei der constanten Kette als ein Ersatzmittel für die Salpetersäure zu verwenden. Am ausführlichsten ist diese Chromsäure-Kette schon vor mehreren Jahren von Poggendorff *) studirt worden. Sein für die Brauchbarkeit derselben im Allgemeinen wenig günstiger Bericht mag die Ursache sein, dafs die Anwendung der Chromsäure seitdem so ziemlich wieder in Vergessenheit gerathen ist. Gleichwohl ist die *Chromsäure-Kohlenkette* ein sehr nützlicher Apparat, der sich in allen Fällen, wo man in geschlossenen Räumen, in der Nähe feiner Instrumente, in Krankenzimmern zu arbeiten genöthigt ist, oder endlich da, wo man ein und dieselbe Kette mit Strömen von nur mäfsiger Stärke längere Zeit, z. B. einen ganzen Tag, oder selbst mehrere Tage hintereinander zu brauchen wünscht, als ein vortreffliches und nicht sehr viel kostspieligeres **) Ersatzmittel für die Salpetersäure bewährt.

Poggendorff folgerte aus seinen Versuchen, die mit Platten von nur 1 Zoll Breite und 2½ Zoll Einsenkungstiefe ausgeführt worden waren, dafs der Strom der Chromsäure-Kohlenkette inconstant sei. Dieses Urtheil ist aber kein all-

---

*) Pogg. Ann. B. LVII, S. 101.

**) Gleiche Gewichte Salpetersäure des Handels und chromsaures Kali liefern ungefähr gleiche Mengen Sauerstoff zur Oxydation des Wasserstoffes. Die Salpetersäure ist aber billiger im Ankaufe.

gemein richtiges; richtig ist nur, dafs die Beständigkeit dieser Kette in engere Grenzen eingeschlossen ist, als diejenige der Salpetersäure-Kohlenkette. Der Grund liegt darin, weil die Chromflüssigkeit wegen der geringen Auflöslichkeit des sauren chromsauren Kalis kein gleich energisches Oxydationsmittel bildet. Man entfernt aber den hieraus entspringenden Nachtheil, indem man gröfsere Platten eintaucht und dadurch die Dichtigkeit des Stromes an den Uebergangspunkten in die Flüssigkeit vermindert, also der geringeren oxydirenden Kraft eine gröfsere Anzahl Angriffspunkte entgegensetzt. Wenn man diesen Gesichtspunkt festhält, so gelingt es leicht, Chromsäure-Ketten von sehr befriedigender Beständigkeit herzustellen.

Bei meinen Kohlenelementen umgiebt, ganz in der von Bunsen empfohlenen Weise, der Kohlencylinder die Thonzelle, welche letztere bestimmt ist, Schwefelsäure und Zink aufzunehmen. Der Cylinder hat 5 Centimeter lichte Weite und kann bis zu 10 Centimeter eingetaucht werden. So gewinnt man im inneren Raume allein schon 157 Quadratcentimeter Fläche für den Uebergang des Stromes. Eine noch gröfsere Uebergangsfläche läfst sich, ohne von der sonst bequemen Form des Apparates abzugehen, sogleich dadurch erhalten, dafs man zwei oder mehrere Elemente neben einander, d. h. Zink mit Zink, Kohle mit Kohle verbindet.

Die zu den folgenden Messungs-Versuchen verwendete Chromflüssigkeit war ein Gemische von 100 Wasser mit 12 saurem chromsaurem Kali und 25 Schwefelsäurehydrat. Diefs ist mehr Schwefelsäure, als bei der Umwandlung des chromsauren Kalis in Chromalaun erfordert wird. Der Ueberschufs bezweckt, den Leitungswiderstand der Flüssigkeit zu vermindern und beständig zu erhalten.

Das mit der Chromflüssigkeit gebildete galvanische Paar erreicht nicht sogleich, sondern meistens erst nach einigen

Stunden, das Maximum seiner Kraft, ohne dafs es jedoch nöthig ist, die Kette während dieser ganzen Zeit geschlossen zu erhalten. Ich vermuthe mit Herrn Poggendorff, dafs sich in den Poren der Kohle ein Chromoxyd abscheidet. Während er aber diese Abscheidung als ein Hindernifs betrachtet, glaube ich vielmehr, aus den oben angeführten Gründen gerade diesem Oxyd-Niederschlage die so bedeutende electromotorische Kraft der Chromsäure-Kette beimessen zu müssen.

Die anfangs stattfindende Zunahme der Kraft, welche 3 bis 4 pC. des Ganzen ausmachen kann, deutet allerdings, wenigstens in der ersten Zeit der Zusammenstellung, auf eine Unbeständigkeit; indessen trifft, wie Poggendorff wahrgenommen hat, derselbe Vorwurf auch die Grove'sche Kette. Ueberdiefs kann demselben, wie schon bemerkt wurde, vorgebeugt werden, wenn man den Kohlencylinder zeitig genug vor dem Gebrauche in die Chromsäure eintaucht.

Zwei Kohlencylinder wurden zu gleicher Zeit, der eine in Salpetersäure des Handels, der andere in Chromflüssigkeit getaucht, und nachdem die mit der letzteren gebildete Kette einen constanten Strom zeigte, wurden mit Hülfe eines Strom-Regulators mit beiden Ketten nach einander Ströme von verschiedener Stärke erzeugt. So erhielt man :

Ablenkungen der Nadel	Stromstärken in CC. Wasserstoff pro Minute	Anzahl der Regulator-Windungen. Chromsäure-Kette	Salpetersäure-Kette.
10°,2	3,99	38,80	35,47
29 ,8	12,71	10,16	9,51
39 ,6	18,35	6,12	5,91
49 ,0	25,53	3,57	3,42

Nach diesen Angaben findet man die Kraft dieser Chromsäure-Kette durch die Zahl 7,520 ausgedrückt, den unveränderlichen Leitungswiderstand durch 2,96 Windungen des

Regulators. Jede Windung gebildet aus einem Neusilberdraht von 75 Centimeter Länge und 1¼ Millimeter Dicke.

Die Kraft der Salpetersäure-Kette in derselben Weise bezeichnet, ist 6,885, der Leitungswiderstand 2,54 Windungen. In diesem Widerstande sind aber in beiden Fällen die zu den Verbindungen nothwendigen Drahtstücke im Betrage von 1,02 Windungen eingeschlossen. Die inneren Leitungswiderstände dieser beiden Ketten verhielten sich daher wie 1,94 zu 1,52, ihre electromotorischen Kräfte wie 1,092 zu 1.

Um ein klares Verständnifs der angewendeten Stromstärken zu geben, sind dieselben durch diejenigen Mengen Wasserstoffgas (in Cubikcentimetern) bezeichnet, welche durch diese Ströme während einer Minute hätten geliefert werden können. Bis zur Stromstärke von 18,35 Cubikcentimeter Wasserstoffgas zeigte sich die Chromsäure-Kette ganz eben so constant, wie die Salpetersäure-Kette. Bei stärkeren Strömen erwärmten sich die Leitungsdrähte, so dafs die Möglichkeit einer genauen Vergleichung aufhörte. Zugleich bemerkte man aber auch, dafs die Nadel unter dem Einflusse der Chromsäure-Kette von der Stellung, welche sie in den ersten Minuten festgehalten hatte, sehr langsam, nach 10 Minuten noch nicht einen Grad zurückwich. Die Grenze der Beständigkeit war also bei den eingehaltenen Abmessungen des electromotorischen Apparates überschritten. Sollte mit der Chromsäure-Kette ein Strom von 25,5 CC. Gas pro Minute während einiger Zeit beständig erhalten werden, so würde man zu jedem Paare zwei Elemente neben einander verbinden müssen.

Die bezeichnete Grenze der Beständigkeit liegt weiter als die der Daniell'schen Kette für gleiche Dimensionen.

Eine sehr schätzbare Eigenthümlichkeit der Chromsäure-Kette ist die Langsamkeit, womit sich die beiden Flüssigkeiten aufserhalb und innerhalb der Thonzelle vermischen. Ein Kohlenelement mit Chromsäure und ein zweites mit Salpetersäure,

beide gleichzeitig gebildet, wurden von Zeit zu Zeit vor der Tangentenbussole mit langem Multiplicatordrahte verglichen. Das letztere zeigte sich alsbald in seiner vollen Kraft, während das erstere 4 bis 5 Stunden bedurfte, bis seine Kraft diejenige des letzteren erreichte und übertraf. Dann erhielten sich beide Ketten 7 bis 8 Stunden lang gleich beständig. Nach dieser Zeit trat aber bei der Salpetersäure-Kette eine merkliche Abnahme ein, ungeachtet die Chromsäure-Kette noch mehrere Tage hindurch ganz unverändert blieb. Als man jene 30 Stunden nach der Zusammensetzung auseinander nahm, zeigte sich der Zinkcylinder sehr stark angefressen, geschwärzt und mit Krystallen von Zinkvitriol bedeckt. Die Zelle war zur Hälfte mit denselben Krystallen angefüllt. Die verdünnte Schwefelsäure der Chromsäure-Kette hatte sich zwar grün gefärbt; doch war die Zelle frei von Krystallen, das Zink sehr wenig angegriffen, metallisch rein und glänzend geblieben.

Während des Gebrauches verändert die Chromlösung ihre anfangs rothe Farbe durch Dunkelrothbraun allmälig in's Grünliche. Sie nähert sich dann ihrer Abnutzung, und es ist rathsam, sie zu entfernen, bevor der herauskrystallisirende Chromalaun den Zwischenraum zwischen Kohle und Thonzelle verstopft und die Gefahr eines Zersprengens der letzteren herbeiführt.

Da man die *Kohlen-Chromsäure-Kette* sowohl wegen der Gröfse ihrer Kraft, wie des Grades ihrer Beständigkeit als einen nützlichen Apparat mit vollem Rechte empfehlen kann, so erscheint es um so auffallender, dafs das Platin völlig unbrauchbar ist, um mit der Chromsäure eine beständige Kette zu bilden. Zum Theile erklärt sich dieses abweichende Verhalten des Platins aus seiner bei gleichen Dimensionen der Elemente verhältnifsmäfsig geringeren reducirenden Oberfläche, wodurch die Absorption des Wasserstoffes nicht mit

derselben Schnelligkeit wie bei der porösen Kohle stattfinden kann. Indessen kommt noch ein anderer Umstand hinzu. Schliefst man eine mit Chromflüssigkeit gebildete Platinkette bei mäfsiger Stromstärke, so bemerkt man bald eine sehr bedeutende Zunahme des anfänglichen Ausschlages der Galvanometernadel, eine Zunahme, die so weit fortschreiten kann, dafs sie einer Vermehrung der electromotorischen Kraft, anscheinend bis zur Hälfte des anfänglichen Betrages gleich kommt. Bei geöffneter Kette verliert sich aber dieser Zuwachs bald wieder, um unter ähnlichen Bedingungen wie vorher auf's Neue zu erscheinen. Schliefst man die Kette mit einem kurzen Bogen und unmittelbar darauf mit einem beträchtlich längeren, so ist der in dem letzteren Falle erhaltene Ausschlag gröfser, als er sich ohne das vorhergegangene Schliefsen mit dem kurzen Bogen herausgestellt haben würde. Bei der Chromsäure-Platin-Kette zeigt sich also eine Erscheinung, ähnlich der Polarisation, aber dadurch von der gewöhnlich sogenannten Polarisation verschieden, dafs sie die anfängliche Kraft der Kette nicht schwächt, sondern wesentlich verstärkt. Wenn man sich erinnert, dafs durch den an der Platinfläche vor sich gehenden Reductionsprocefs Chromoxyd abgeschieden wird, so kann man hinsichtlich der Ursache der beschriebenen eigenthümlichen Polarisations-Erscheinung kaum im Zweifel sein.

Uebrigens habe ich noch den folgenden Gegenversuch angestellt. Ein Kohlencylinder wurde über seine ganze Umfangsfläche mit Wachs getränkt, so lange er davon aufnehmen mochte, und bis sich folglich alle seine Zwischenräume damit gefüllt hatten. Sein Leitungsvermögen für die Electricität war dadurch kaum vermindert worden, allein sein Verhalten in der Chromflüssigkeit glich jetzt ganz dem des Platins; Kraft sowohl wie Beständigkeit erschienen auffal-

2*

lend verringert. Dieselbe Kohle in Salpetersäure eingetaucht, bildete eine Kette von fast eben so grofser Kraft und Beständigkeit, als eine von Wachs freie Kohle.

Ueber die Darstellung stickstoffhaltender Basen; von Dr. *Sonnenschein.*

Das zu einer früheren Entwickelungsperiode der organischen Chemie vorzüglich von den Säuren in Anspruch genommene Interesse hat sich in der neueren Zeit den Basen in hohem Grade zugewendet.

Ebensowohl Ursache als Folge hiervon ist die in den letzten Jahren gemachte Entdeckung der künstlichen organischen Basen. Nachdem Hofmann die Grenzen der Darstellungsweisen dieser Körper bedeutend durch die Beobachtung erweiterte, dafs in dem Ammonium jedes Aequivalent Wasserstoff durch ein Aequivalent eines Kohlenwasserstoffs ersetzt werden kann, schien es mir von Interesse, festzustellen, ob nicht eine noch gröfsere Freiheit in der Erzeugung dieser Körper dadurch erreicht werden könnte, dafs die Haloïdverbindungen der verschiedenen Kohlenwasserstoffe zersetzend auf metallische Stickstoffverbindungen einwirken. Diesem Gedanken folgend liefs ich die Chlor- oder Jodverbindungen von : Aethyl, Formyl, Aetherin, Benzin und Naphtalin auf die verschiedenen Stickstoffverbindungen von : Natrium, Quecksilber, Platin und Palladium in einer zugeschmolzenen Glasröhre bei erhöhter Temperatur einwirken.

Die ausführlicheren Mittheilungen über die Resultate, welche ich bei den vielfachen in dieser Richtung angestellten Versuchen erhielt, beginne ich mit der Beschreibung der Producte, welche durch Einwirkung von Jodäthyl auf weifsen Präcipitat entstehen.

Durch diese wurde nicht nur die vorhin angedeutete Voraussetzung über die Entstehungsweise basischer Stickstoffverbindungen auf experimentalem Wege bestätigt, indem sich hier Aethylbasen erzeugten, sondern es wurde auch eine neue, nicht vermuthete Quecksilberverbindung erhalten, deren Bildung mit *der* obiger Basen so im Zusammenhange steht, dafs ich eine genauere Beschreibung derselben an diesem Orte nicht übergehen zu dürfen glaube.

I. Einwirkung von Jodäthyl auf Quecksilberchlorid-Amid.

Wird 1 Th. weifser Präcipitat *) (HgGl + HgNH²) mit Wasser zu einem dünnen Brei angerieben, in einem zugeschmolzenen Glasrohr mit 1½ Th. Jodäthyl (4 C 5 H I) im Wasserbade erhitzt, so zeigen sich folgende Erscheinungen :

Zuerst macht sich die Einwirkung durch eine gelbliche Färbung des anfangs weifsen Pulvers merklich, während die Masse etwas aufschwillt und den aufsteigenden Blasen des Jodäthyldampfes den Durchgang erschwert. Durch häufiges Schütteln wird die Zersetzung befördert, bei deren Fortschreiten die in der Flüssigkeit suspendirte Masse allmälig röthlich, dann gelb wird, indem sie an Volumen abnimmt, sich von der Flüssigkeit sondert und auf dem Boden des Glasrohrs absetzt. Die anfangs trübe Flüssigkeit wird in dem Mafse klarer, als die festen Bestandtheile eine dunklere, braungelbe Färbung annehmen. In dieser Periode ist besonders ein Zerspringen des Rohrs zu befürchten, da die Masse sich zuweilen an einzelnen Stellen festsetzt und den Dämpfen keinen Durchgang mehr gestattet.

Nach mehrtägiger Einwirkung ist die Zersetzung von 6 Unzen weifsen Präcipitat und 9 Unzen Jodäthyl vollendet,

---

*) Bimercurammoniumchlorür $N \left\{ \begin{matrix} H^2 \\ Hg^2 \end{matrix} \right\}$ Gl.

welches daran erkannt wird, dafs bei weiterem Erhitzen keine Veränderung sich zeigt.

Nun finden sich in dem unteren Theile des Rohrs mehr oder minder ausgebildete Krystalle von goldgelber Farbe, umgeben von einer schweren, dunkelbraunen, dicken Flüssigkeit, über welcher sich eine entweder farblose, oder nur schwach gefärbte specifisch leichtere Lösung befindet.

Beim Oeffnen des Rohres findet keine Gasentwickelung statt. Der Inhalt verbreitet einen schwachen ätherischen Geruch, in welchem sich aufser dem des Jodäthyls noch ein eigenthümlicher, an Hydrargyroäthyl und Valeriansäure erinnernder bemerkbar macht.

Die Producte der Zersetzung lassen sich folgendermafsen unterscheiden:

I. Eine specifisch leichtere wässerige Lösung.

II. Eine specifisch schwerere ölartige dunkelbraune Flüssigkeit.

III. Gelbliche Krystalle.

I. enthält Quecksilberchlorid, Chlorammonium und eine Verbindung von Quecksilberchlorid mit Chloräthylammonium gelöst, welche letztere Verbindung in schönen Krystallen erhalten werden kann.

II. enthält aufser überschüssigem Jodäthyl verschiedene äthylirte Basen mit Quecksilberjodid. Wird ersteres abdestillirt, so bleibt eine dunkelbraune, dicklichte Flüssigkeit zurück, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Löst man diesen Rückstand in ätherhaltendem Alkohol auf, so entstehen beim langsamen Verdunsten der Lösung grofse nadelförmige, gelblich gefärbte Krystalle. Die Mutterlauge, durch Behandeln in der Kälte mit Aether und Alkohol von den Krystallen getrennt, liefert beim Abdampfen zuletzt ein Oel, welches zu einem Haufwerk von Krystallen erstarrt, bestehend aus Jodteträthylammonium und Quecksilberjodid.

Die erwähnten nadelförmigen Krystalle liefern durch mehrmaliges Auflösen und Umkrystallisiren verschiedene Doppelsalze, bestehend aus Jodäthylammonium, Joddiäthylammonium und Jodtriäthylammonium mit Quecksilberjodid. Diese Doppelsalze sind sämmtlich aufserordentlich leicht in Alkohol und Aether löslich. Durch Wasser zerfallen sie in rothes Quecksilberjodid und eine ölartige, auf der Oberfläche der Lösung schwimmende Flüssigkeit.

Durch Erhitzen mit Kalihydrat wurden aus den unter II. aufgeführten Verbindungen die flüchtigen Basen ausgetrieben, und, nachdem sie mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt worden, durch Platinchlorid gefällt. Dieser Niederschlag, in erwärmtem Wasser gelöst, lieferte beim Verdunsten dieser Lösung leicht zu unterscheidende Salze.

Das eine derselben bildet gelbe glimmerartig glänzende Blätter von Aethylammonium-Platinchlorid :

0,145 Grm. Platinsalz gaben 0,057 metallisches Platin.
0,200 „ „ „ 0,079 „ „
0,340 „ „ „ 0,133 „ „

Die Formel

$$\text{N 4C 8H Gl} + \text{PtGl}^2$$

verlangt *) :

			gefunden		
		berechnet	I.	II.	III.
N	175,06	5,58	—	—	—
4 C	300,00	9,56	—	—	—
8 H	100,00	3,18	—	—	—
Pt	1230,08	39,23	39,31	39,50	39,11
3 Gl	1329,84	42,41	—	—	—
Platinsalz	3134,98.				

*) Bei den vorkommenden Rechnungen sind Weber's Tabellen benutzt worden.

Das zweite Salz bildet orangefarbene, ziemlich lösliche Krystalle, bestehend aus Diäthylammonium-Platinchlorid :

0,246 Grm. Platinsalz gaben 0,088 metall. Platin.
0,330 „ „ „ 0,119 „ „

Die Formel

$$N\ 8C\ 12H\ Cl + PtCl^2$$

verlangt :

		berechnet	gefunden I.	gefunden II.
N	175,06	5,02	—	—
8 C	600,00	17,21	—	—
12 H	150,00	4,30	—	—
Pt	1230,08	35,29	35,77	36,00
3 Cl	1329,84	38,16	—	—
Platinsalz	3484,98.			

Das dritte Salz, durch seine rothe Färbung und Gröfse der Krystalle ausgezeichnet, besteht aus Triäthylammonium-Platinchlorid :

0,123 Grm. Platinsalz gaben 0,046 metall. Platin.
0,176 „ „ „ 0,057 „ „

Die Formel

$$N\ 12C\ 16H\ Cl + PtCl^2$$

verlangt :

		berechnet	gefunden I.	gefunden II.
N	175,06	4,56	—	—
12 C	900,00	23,46	—	—
16 H	200,00	5,21	—	—
Pt	1230,08	32,07	32,16	32,38
3 Cl	1329,84	34,67	—	—
Platinsalz	3834,98.			

Die hier angeführten Thatsachen zeigen, dafs die bei Anstellung obiger Versuche gehegte Voraussetzung durch

das Experiment vollständig bestätigt wird, indem hier die angewandte Kohlenwasserstoff-Verbindung, das Jodäthyl, durch Einwirkung auf die Stickstoffverbindung des Quecksilbers Basen erzeugt hat.

Hierbei hat jedoch nicht eine einfache Zersetzung stattgefunden, sondern, indem mehrere Aequivalente beider Verbindungen in Wechselwirkung treten, haben sich durch Zerlegung in wasserstoffreichere und wasserstoffärmere Verbindungen die vier bis dahin bekannten äthylirten Basen, welche Hofmann durch verschiedene auf einander folgende Operationen darstellte, auf einmal gebildet. Am einfachsten lassen sich die stattgehabten Vorgänge durch folgendes Schema versinnlichen :

$$5\,(HgCl + HgNH^2),\ 10\,(4C\ 5H\ I) =$$

$$\begin{array}{lllll}
4\,(4C\ 5H\ I) & + N & + 3\,Hg & = N\ 16C\ 20H\ I & + 3\,HgI \\
3\,(4C\ 5H\ I) & + NH & + 2\,Hg & = N\ 12C\ 16H\ I & + 2\,HgI \\
2\,(4C\ 5H\ I) & + NH^2 & + Hg & = N\ 8C\ 12H\ I & + HgI \\
1\,(4C\ 5H\ I) & + NH^3 & & = N\ 4C\ 8H\ I &
\end{array}$$

$$NH^4Cl,\ 4\,HgCl.$$

Obgleich die später noch anzuführenden Analysen zeigen, dafs durch Bildung eines neuen Körpers die Reihe der Zersetzungen etwas von der hier aufgezeichneten verschieden ist, so bestätigen sie doch, dafs die Bildung der vier äthylirten Basen im Wesentlichen nach obiger Formel stattfindet.

III. Dieser letzte und interessanteste Theil der erhaltenen Zersetzungsproducte wird aufser mechanisch beigemengten, unter I. und II. erwähnten Verbindungen aus gelben Krystallen gebildet. Durch mehrmaliges Abwaschen mit warmem absolutem Alkohol von ersteren gereinigt, haben dieselben ein goldgelbes, ins Rothe spielende, dem Musivgold ähnliches glänzendes Ansehen. Unter dem Mikroscop lassen sich Würfel mit Octaëder- und Granatoëder-Flächen erkennen, die auf das polarisirte Licht vollständig ohne Einwirkung

sind. Durch das Sonnenlicht werden sie unter Abscheidung von metallischem Quecksilber geschwärzt. In Wasser, Alkohol und Aether sind sie unlöslich. Bei vorsichtigem Erhitzen bis 150° schmelzen sie zuerst, worauf ein Theil sublimirt. Beim stärkeren Erhitzen in einem Glaskölbchen verflüchtigt sich anfangs ein dunkelbrauner öliger Körper, der sich bald unter Entwickelung brenzlicher Producte zersetzt, es scheidet sich Kohle ab, und gelbes Quecksilberjodid setzt sich an den kälteren Theilen des Glases an, untermengt mit glänzenden Krystallschuppen, aus einer anderen Quecksilberverbindung bestehend. Die sich entwickelnden Gase reagiren alkalisch und haben einen unangenehmen, an Dippel's Oel erinnernden Geruch. Durch Uebergiefsen mit Kali werden die Krystalle dunkeler gefärbt, durch Erwärmen theilweise gelöst, ohne flüchtige Substanzen zu entwickeln; hierbei scheidet sich ein harziger Körper ab, der bei weiterem Erwärmen sich unter Abscheidung von metallischem Quecksilber auflöst. Aus der Kalilösung scheiden sich beim Erkalten perlmutterglänzende Krystallschuppen ab. Ammoniak verhält sich ähnlich. Die aus der heifsen Lösung sich abscheidenden Krystalle sind anfangs weifs; durch Reiben, durch Erwärmen für sich oder mit Alkohol werden sie roth.

Jodkalium löst den gröfsten Theil der Verbindung beim Erwärmen unter Abscheidung von metallischem Quecksilber auf. Aus der Auflösung scheiden sich beim Erkalten gelbe Krystalle aus.

Jodtetrāthylammonium verhält sich ähnlich.

Salpetersäure zersetzt die Verbindung unter Abscheidung von Quecksilberjodid.

Chlorwasserstoffsäure löst sie beim Kochen auf; aus der Auflösung scheiden sich den Uranoxydsalzen ähnliche grüngelbe, seidenglänzende Krystalle ab, indefs aus der davon

abgegossenen Lösung nach dem Abdampfen sich eine klebrige, dunkel gefärbte Masse abscheidet.

Chlor und Brom wirken zersetzend darauf ein. Nach längerer Einwirkung bei erhöhter Temperatur ist alles Jod ausgetrieben und die Masse erstarrt zu fettig glänzenden, dem Naphtalin ähnlichen Krystallen.

Da aus dem ganzen Verhalten hervorging, dafs die Krystalle aus einer nicht flüchtigen, stickstoffhaltenden Verbindung mit Quecksilberjodid bestehen, so wurden sie zur Abscheidung ersterer mit frisch gefälltem Silberoxyd angerieben und dann mit Wasser in einem Kolben erwärmt. Hierbei entwickeln sich keine flüchtigen Producte. Es scheidet sich Jodsilber ab; die davon abfiltrirte Flüssigkeit reagirt stark alkalisch. Sie wurde zur Abscheidung des vorhandenen überschüssigen Silberoxyds mit Schwefelwasserstoff so lange versetzt, als noch ein Niederschlag dadurch entstand. Dieser wurde abfiltrirt und die Flüssigkeit im Wasserbade abgedampft. Hierbei wurde zuletzt eine zerfliefsliche, stark alkalische, sehr bitter schmeckende Masse erhalten, welche unter der Luftpumpe feine Nadeln ausschied. Diese bestehen aus dem Hydrat einer neugebildeten Basis, welche zu den stärksten gehört: sie treibt das Ammoniak aus seinen Verbindungen, fällt die alkalischen Erden, kurz, sie verhält sich wie das von Hofmann entdeckte Teträthylammoniumoxyd.

Da es bei der abweichenden Entstehungsweise nicht überflüssig erschien, die Identität mit jener Basis noch näher darzuthun, so wurde eine gröfsere Menge mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt. Hierdurch entsteht ein zerfliefsliches Salz, welches im Wasserbade abgedampft zuletzt eine ölartige Flüssigkeit bildet, die krystallinisch erstarrt, wobei die Bildung würfelartiger Krystalle deutlich wahrzunehmen ist. Mit Platinchlorid liefert die concentrirte Lösung dieses Salzes einen orangefarbenen Niederschlag, der sich beim Erwärmen

in Wasser ziemlich leicht löst und nach dem Erkalten aus dieser Lösung in schönen orangefarbenen Würfeln mit Octaëderflächen krystallisirt.

Dieses Salz wurde analysirt :

I. 0,4195 Grm. hinterliefsen nach dem Glühen 0,1245 Grm. Platin = 29,67 pC. Pt und 4,21 pC. Stickstoff.

II. 0,321 Grm. hinterliefsen nach dem Glühen 0,0945 Pt = 29,43 pC. Pt und 4,18 pC. Stickstoff.

III. 0,706 Grm. Platinsalz gaben : 0,378 Wasser = 5,95 pC. Wasserstoff, und 0,730 Kohlensäure = 28,24 pC. Kohlenstoff.

Zusammenstellung der Resultate :

	I.	II.	III.
Stickstoff	4,21	4,18	—
Kohlenstoff	—	—	28,24
Wasserstoff	—	—	5,95
Platin	29,67	29,43	—
Chlor	—	—	—

Tetrathylammoniumplatinchlorid N 16 C 20 H Cl + $PtCl^2$ verlangt :

			Procente
1	Stickstoff	175,06	4,18
16	Kohlenstoff	1200,00	28,66
20	Wasserstoff	250,00	5,97
1	Platin	1232,08	29,42
3	Chlor	1329,84	31,52

Nachdem hierdurch die Vermuthung, dafs die aus dem Quecksilbersalz erhaltene Stickstoff-Basis Teträthylammonium sei, ihre volle Bestätigung erlangt hatte, war noch die Art der hier stattfindenden Verbindung festzustellen.

Die einerseits durch alle Erscheinungen nahe gelegte Vermuthung, dafs sie als Jodid mit Quecksilberjodid verbunden sei, konnte andererseits nur mit Mifstrauen aufgenommen

werden, weil Hofmann, der die Verbindungen des Jodteträthylammoniums mit Quecksilberjodid untersuchte, gerade die vorliegende, durch ihre äufseren Eigenschaften sowohl als durch ihre grofse Beständigkeit ausgezeichnete unerwähnt gelassen hat.

Da hierüber nur die genaue Untersuchung der unveränderten Verbindung Aufklärung geben konnte, so wurde dieselbe, aus verschiedenen Darstellungen erhalten, mehrfachen Analysen unterworfen. Hierbei kann ich nicht unerwähnt lassen, dafs die Ausführung dieser Analysen mit mannigfachen Schwierigkeiten verknüpft ist, deren erste in der Darstellung selbst besteht, da die Verbindung wegen ihrer Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und ihrer Zersetzbarkeit bei erhöhter Temperatur schwer rein erhalten werden kann. Am besten gelingt dieses dadurch, dafs sie durch mehrmaliges Auskochen mit absolutem Alkohol von dem mechanisch beigemengten Quecksilberjodid und den übrigen in Alkohol löslichen Körpern befreit wird. Vor der Verwendung zur Analyse mufs dann noch durch's Mikroscop die Reinheit dargethan werden.

Eine andere Schwierigkeit bietet die grofse Beständigkeit der Verbindung dar, wodurch sie den gewöhnlichen Zersetzungsmitteln widersteht. So z. B. mufste der Versuch, durch Schwefelwasserstoff das Quecksilber abzuscheiden, aufgegeben werden, weil die Verbindung in Wasser suspendirt hierdurch auch nach mehrtägiger, durch häufiges Schütteln begünstigter Einwirkung nur theilweise zersetzt wird. Es scheidet sich allerdings Schwefelquecksilber und zwar in der *rothen Modification* aus, dem aber immer noch organische, weder durch Wasser noch Alkohol und Aether zu entfernende Substanzen beigemengt sind. Es wurde defshalb statt dieser sonst gebräuchlichen Zersetzungsmethode eine andere zur Bestimmung des Quecksilbers und des Jods befolgt.

Bei den unter I, II, III, IV, V angeführten Analysen wurden gewogene Mengen der Substanz in einem am einen Ende zugeschmolzenen Glasrohr mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und cararischem Marmor vermischt, nachdem vorher eine Schicht doppelt-kohlensauren Natrons hineingebracht war. Hierauf wurde eine mehrere Zoll hohe Schicht des alkalischen Gemenges nachgeschüttet und dann das Rohr stumpfwinkelig in eine Spitze ausgezogen. Die Spitze tauchte in eine Vorlage mit Wasser, während die Zersetzung auf einem Gasverbrennungsapparat bewerkstelligt wurde. Nach Vollendung derselben wurde die letzte Spur des Quecksilbers durch Erhitzen des Bicarbonats in die Vorlage getrieben und dann als solches bestimmt. Das Rohr, noch heifs in Wasser gebracht, wurde ausgelaugt und dann aus der von der reichlich ausgeschiedenen Kohle abfiltrirten Lösung das Jod durch Silbersalz gefällt.

Bei den unter VI, VII, VIII angeführten Analysen wurde die Substanz mit Zink und sehr verdünnter Schwefelsäure digerirt. Nach mehrstündiger Einwirkung, die durch Zufügen von etwas Platinblech befördert werden kann, ist die Zersetzung vorüber. In der Lösung ist Jodzink, während der unlösliche Rückstand aus Zinkamalgam besteht. Erstere wurde direct zur Fällung des Jods benutzt, letzterer in Salpetersäure gelöst und dann das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff gefällt und bestimmt.

Der Stickstoff wurde bei IX dem Volumen nach bestimmt. Da aber nach dieser Bestimmungsmethode der Gehalt voraussichtlich zu hoch ausfallen mufste, so wurde bei den Analysen X, XI, XII, XIII die Zersetzung im Verbrennungsapparat mit Natronkalk bewerkstelligt, das erhaltene Ammoniak durch Platinchlorid gefällt, der Niederschlag mit Aether haltendem Alkohol ausgewaschen und aus dem nach dem Glühen zurückbleibenden Platin der Stickstoff berechnet. Die Bestimmung

des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs endlich wurde bei den unter XIV, XV, XVI, XVII, XVIII, XIX, XX angeführten Analysen durch Verbrennen mit einem Gemenge von Kupferoxyd und Bleioxyd bewerkstelligt. Das Verbrennungsrohr ragte mehrere Zoll über die Verbrennungslampe hervor, damit kein Quecksilber mit ins Chlorcalciumrohr übergerissen werde; um dieses noch mehr zu verhindern, war dieser sowie der zunächst noch über der Lampe befindliche Raum mit Kupferspähnen angefüllt. Um trotzdem alles Wasser ins Chlorcalciumrohr überzutreiben, wurde nach vollendeter Verbrennung ein langsamer Strom von warmem Sauerstoff während einer Viertelstunde noch durch den Apparat geleitet.

Resultate der Analysen.

I. 0,576 Grm. der Verbindung gaben 0,208 Quecksilber = 36,11 pC.

0,576 Grm. der Verbindung gaben 0,532 Jodsilber = 49,86 pC. Jod.

II. 0,686 Grm. der Verbindung gaben 0,253 Quecksilber = 36,85 pC.

0,686 Grm. der Verbindung gaben 0,627 Jodsilber = 49,12 pC. Jod.

III. 0,963 Grm. der Verbindung gaben 0,335 Quecksilber = 34,78 pC.

IV. 0,870 Grm. der Verbindung gaben 0,848 Jodsilber = 52,65 pC. Jod.

V. 0,892 Grm. der Verbindung gaben 0,855 Jodsilber = 51,78 pC. Jod.

VI. 0,587 Grm. der Verbindung gaben 0,249 Schwefelquecksilber = 36,45 pC. Quecksilber.

VII. 1,989 Grm. der Verbindung gaben 0,849 Schwefelquecksilber = 36,65 pC. Quecksilber.

1,989 Grm. der Verbindung gaben 1,877 Jodsilber = 50,75 pC. Jod.

VIII. 1,250 Grm. der Verbindung gaben 1,186 Jodsilber = 51,24 pC. Jod.

IX. 1,132 Grm. der Verbindung gaben bei {21,25° C. / 760,5 MM. Barom. 15,75 CC. Stickstoff, also bei 0° und 760 MM. Barom. 14,28 CC. Stickstoff = 1,58 pC.

X. 1,520 Grm. der Verbindung gaben 0,126 metallisches Platin = 1,177 pC. Stickstoff.

XI. 2,642 Grm. der Verbindung gaben 0,227 metallisches Platin = 1,220 pC. Stickstoff.

XII. 0,426 Grm. der Verbindung gaben 0,036 metallisches Platin = 1,201 pC. Stickstoff.

XIII. 1,170 Grm. der Verbindung gaben 0,119 metallisches Platin = 1,445 pC. Stickstoff.

XIV. 0,560 Grm. der Verbindung gaben 0,087 Wasser = 1,725 pC. Wasserstoff.

XV. 1,631 Grm. der Verbindung gaben 0,208 Wasser = 1,416 pC. Wasserstoff.

1,631 Grm. der Verbindung gaben 0,4775 Kohlensäure = 7,983 pC. Kohlenstoff.

XVI. 0,587 Grm. der Verbindung gaben 0,088 Wasser = 1,665 pC. Wasserstoff.

XVII. 0,613 Grm. der Verbindung gaben 0,098 Wasser = 1,761 pC. Wasserstoff.

XVIII. 1,616 Grm. der Verbindung gaben 0,2495 Wasser = 1,714 pC. Wasserstoff.

1,616 Grm. der Verbindung gaben 0,520 Kohlensäure = 8,775 pC. Kohlenstoff.

XIX. 1,351 Grm. der Verbindung gaben 0,219 Wasser = 1,790 pC. Wasserstoff.

XX. 0,929 Grm. der Verbindung gaben 0,144 Wasser = 1,720 pC. Wasserstoff.

0,929 Grm. der Verbindung gaben 0,296 Kohlensäure = 8,68 pC. Kohlenstoff.

Zusammenstellung der Resultate:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Hg	36,11	36,85	34,78	—	—	36,45	36,65	—	—	—
I	49,86	49,12	—	52,65	51,78	—	50,75	51,24	—	—
N	—	—	—	—	—	—	—	—	1,580	1,177
C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

	XI.	XII.	XIII.	XIV.	XV.	XVI.	XVII.	XVIII.	XIX.	XX.
Hg	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
I	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
N	1,220	1,201	1,445	—	—	—	—	—	—	—
C	—	—	—	—	7,983	—	—	8,775	—	8,68
H	—	—	—	1,725	1,416	1,665	1,761	1,714	1,790	1,720.

Hieraus läfst sich folgende empirische Formel ableiten *):

8 Hg 9 I 2 N 32 C 39 H, denn:

		berechn. Procente
8 Hg	10010,320	36,372
9 I	14273,928	51,864
2 N	350,120	1,272
32 C	2400,000	8,720
39 H	487,500	1,771.

Ein Blick auf die aufgestellten Aequivalentzahlen genügt, um die Schwierigkeit einzusehen, daraus eine rationelle Formel abzuleiten. Hierdurch könnte man versucht werden, statt der 39 Aeq. Wasserstoff

*) Es ist hierbei zu berücksichtigen, dafs bei I. und II. die Jodmenge wegen Verflüchtigung von einem geringen Antheil nicht vollständig zersetzter Substanz zu gering, bei IX. der Stickstoffgehalt aus in der Bestimmungsmethode selbst liegenden Gründen zu hoch ausgefallen ist.

40 Aeq. *anzunehmen*, wodurch gerade
2 „ *Jodtetraäthylammonium* auf
6 „ *Quecksilberjodid* und
1 „ *Quecksilberjodür* erhalten

würden. Die procentische Zusammensetzung wird hierdurch nicht bedeutend verändert nach folgender Zusammenstellung :

			Procente
8	Hg	10010,320	36,319
9	I	14273,928	51,844
2	N	350,120	1,271
32	C	2400,000	8,716
40	H	500,000	1,816.

Demnach wäre die Formel der Verbindung :

$$2\,(N\;16\,C\;20\,H\;I) + 6\;HgI + HgI.$$

Diese Annahme wird dadurch noch plausibler, dafs die Verbindung mit Jodkalium gekocht gerade 1 Aeq. Quecksilber ausscheidet, ein Verhalten, welches bekanntlich das Quecksilberjodür auszeichnet.

0,528 Grm. der Verbindung mit überschüssigem Jodkalium so lange erwärmt, bis die Ausscheidung des Quecksilbers vollendet ist, das ausgeschiedene Quecksilber in Salpetersäure gelöst und dann durch Schwefelwasserstoff gefällt gaben 0,027 Schwefelquecksilber = 4,40 pC. Quecksilber. Aus der Verbindung 1 Aeq. Quecksilber berechnet = 4,53 pC.

Obgleich ich nun aus diesen Gründen geneigt war, die Gruppirung der Atome auf die hier zuletzt angegebene Weise anzunehmen, so fühlte ich mich dennoch gezwungen, bei den zuerst aufgestellten Zahlen stehen zu bleiben.

Zuerst spricht für jene die bei den Analysen gefundene Menge Wasserstoff, welche stets niedriger, als diese Formel verlangt, ausgefallen ist, obgleich unter den obwaltenden Umständen die Menge des Wasserstoffs eher zu hoch als zu niedrig ausfallen mufste. Aber abgesehen hiervon sprechen

noch viel gewichtigere Gründe gegen letztere Annahme. Ich versuchte mit nach der Hofmann'schen Methode dargestelltem Teträthylammoniumjodid eine Verbindung mit Quecksilberjodür-Jodid nach den obigen Verhältnissen darzustellen, aber dieses blieb bei diesen sowohl als bei andern Verhältnissen erfolglos, weil stets das Jodür in Jodid und Metall zersetzt wurde, ganz im Gegensatz zu der von mir erhaltenen Quecksilberverbindung, welche so aufserordentlich beständig ist.

Wird die Verbindung so viel als möglich mit Schwefelwasserstoff zersetzt und dann mit Schwefelkalium gekocht, so löst sie sich vollständig auf, was bei Gegenwart einer Quecksilber-Oxydul-(Jodür-)Verbindung unmöglich wäre.

Neben allen diesen Bedenken blieb die Thatsache fest stehen, dafs aus der fraglichen Quecksilberverbindung durch die auf oben angegebene Weise angestellten Zersetzungen Teträthylammoniumverbindungen erhalten worden sind. Es mufste also in der Reihe der stattgehabten Einwirkungen ein Glied übersehen worden sein, wodurch die Bildung dieser Körper theilweise aus einer andern präexistirenden Verbindung veranlafst worden ist.

Um hierüber Aufklärung zu verschaffen, zersetzte ich gröfsere Mengen der Originalsubstanz mit Silberoxyd und dampfte die erhaltene stark alkalische Lösung nach dem Filtriren im Wasserbade *ohne irgend einen Zusatz* ein.

Hierbei zeigte sich eine eigenthümliche Veränderung der ursprünglich wasserhellen Flüssigkeit. Es schied sich nämlich auf der Oberfläche derselben eine feine, metallisch glänzende Haut ab, die beim weiteren Abdampfen sich zu krystallinisch erscheinenden Schuppen aufrollte. Diese setzen sich allmälig als schwarzer Absatz zu Boden. Auch bei den früheren Darstellungen ist dieser Niederschlag beobachtet;

aber für Silberoxyd gehalten und durch Schwefelwasserstoff abgeschieden worden.

Nachdem die Lösung bis zur Trocknifs abgedampft worden war, wurde sie in einem Kolben bis zur Zersetzung erhitzt und die sich entwickelnden Gase in Chlorwasserstoffsäure geleitet. Hierbei wurde Triäthylammonium und Aetheringas verflüchtigt, indefs im Kolben sich Kohle und *metallisches Quecksilber* abschieden.

Aus diesem Verhalten der Substanz geht nun hervor, dafs, da nicht alles Quecksilber durch Silberoxyd gefällt wird, der nicht fällbare Theil, welcher gerade einem Aequivalent entspricht, in einem ungewöhnlichen Zustand darin enthalten ist.

Aus dem Verhalten der bis zur Trocknifs abgedampften alkalischen Lösung bei erhöhter Temperatur folgt ebenfalls, dafs Quecksilber darin enthalten ist, dann aber noch, dafs eine stickstoffhaltende Basis aufserdem noch vorhanden ist, die weniger Wasserstoff enthält, als das Teträthylammoniumoxyd, welches sich bekanntlich bei erhöhter Temperatur in Triäthylamin, Aetherin und Wasser (ohne Abscheidung von Kohle) zersetzt:

$$N\,16C\,20H\,O,\ \dot{H} = N\,12C\,15H,\ 4C\,4H,\ 2\dot{H}.$$

Die schwarzen krystallinischen Schuppen geben beim Erhitzen im Glaskölbchen metallisches Quecksilber und scheiden Kohle ab unter Entwickelung brenzlichter Producte. Da sie aber wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit nicht in dem zur Elementaranalyse erforderlichen Grad der Reinheit erhalten werden konnten, so mufsten andere Anhaltspunkte gefunden werden, aus welchen gültige Rückschlüsse auf die Constitution der vorliegenden Verbindung gezogen werden konnten.

Zu dem Ende neutralisirte ich die durch Zersetzen mit Silberoxyd erhaltene alkalische Lösung gleich nach dem Fil-

triren mit Chlorwasserstoffsäure. Nachdem die geringe Menge des hierdurch ausgeschiedenen Chlorsilbers entfernt war, wurde die Flüssigkeit abgedampft, hierbei schieden sich ziemlich grofse Krystalle ab. Diese wurden von der zerfliefslichen Chlortetrãthylammonium haltenden Mutterlauge getrennt und durch Umkrystallisiren gereinigt. In reinem Zustand stellen sie weifse glänzende rechtwinklige Prismen von grofser Beständigkeit dar, die in kaltem Wasser sich anfangs trüben, beim Erwärmen lösen und wieder leicht krystallisiren. In Alkohol sind sie ebenfalls in der Wärme löslich. Beim Erhitzen im Glaskölbchen sublimiren unter Abscheidung von Kohle und metallischem Quecksilber feine Nadeln, indefs sich der Geruch nach Triäthylamin entwickelt.

Die Resultate der Analyse sind folgende :

0,179 Grm. gaben 0,0705 Schwefelquecksilber = 33,96 pC. Quecksilber.

0,179 Grm. gaben 0,168 Chlorsilber = 23,18 pC. Chlor.

0,137 Grm. gaben 0,045 metallisches Platin = 43,32 pC. Teträthylammonium.

Hieraus folgt, dafs die weifsen Krystalle aus gleichen Aequivalenten Quecksilberchlorid und Teträthylammoniumchlorid bestehen :

N 16 C 20 H Cl + HgCl.

		Berechnet	Gefunden
Hg	1251,290	33,25	33,96
N 16 C 20 H	1625,060	43,18	43,32
2 Cl	886,560	23,56	23,12
	3762,910	99,99	100,40.

Die hier angeführten Thatsachen berechtigen zu der Annahme, dafs in den gelben Krystallen aufser Quecksilberjodid und Teträthylammoniumjodid eine organische Quecksilberverbindung enthalten sei, von der Formel N 16 C 19 H Hg, die also als Teträthylammonium betrachtet werden kann, worin

1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Quecksilber vertreten ist, eine Ansicht, welche nicht nur durch die Analyse gestützt wird, sondern auch durch alle Erscheinungen ihre Bestätigung findet, überdiefs mit Hinblick auf die von Frankland und Dünnhaupt beschriebenen Verbindungen des Quecksilbers mit Aethyl und Methyl, so wie der von Millon, Weltzien und Andern beschriebenen stickstoffhaltenden basischen Quecksilberverbindungen (Mercuramin etc.) der Analogie nicht entbehrt.

Hiernach haben die gelben Krystalle die Formel :

$$\left.\begin{matrix} N\ 16\ C\ 20\ H\ I \\ N\ 16\ C\ 19\ H\ HgI \end{matrix}\right\} + 7\ HgI.$$

Die verschiedenen angeführten Processe lassen sich jetzt erst richtig übersehen und durch Gleichungen wiedergeben. Die Zersetzung durch Silberoxyd findet folgendermafsen statt :

$$\left.\begin{matrix} N\ 16\ C\ 20\ H\ I \\ N\ 16\ C\ 19\ H\ HgI \end{matrix}\right\} + 7\ HgI,\ 9\ \dot{A}g =$$

$$9\ AgI,\ 7\ Hg,\ N\ 16\ C\ 20\ H\ O,\ N\ 16\ C\ 19\ H\ Hg\ O.$$

Wird die von dem Silberoxyd abfiltrirte alkalische Flüssigkeit bis zur Trocknifs abgedampft und dann bis zur Zersetzung erhitzt, so tritt mit Uebergehung der bekannten Zersetzungen des Teträthylammoniums Folgendes ein :

$$4\ (N\ 16\ C\ 19\ H\ Hg\ O),\ 4\ \dot{H} =$$

$$4\ (N\ 12\ C\ 15\ H),\ 3\ (4\ C\ 4\ H),\ 4\ C,\ 4\ Hg,\ 8\ \dot{H}.$$

Wird die alkalische Lösung mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt, so erscheint Folgendes :

$$\left.\begin{matrix} N\ 16\ C\ 20\ H\ O \\ N\ 16\ C\ 19\ H\ HgO \end{matrix}\right\},\ 3\ HCl =$$

$$2\ (N\ 16\ C\ 20\ H\ Cl),\ HgCl,\ 2\ \dot{H}.$$

Die von Anfang an stattgefundene Zersetzung endlich des Quecksilber-Chlorid-Amids (Bimercuraminchlorürs) mit Jodäthyl läfst sich nun mit Berücksichtigung aller Vorgänge durch folgende Gleichung wiedergeben :

6 (HgCl + $HgNH^2$), 14 (4 C 5 H I) =

N 16 C 20 H I } 7 HgI.
N 16 C 19 H HgI }

N 12 C 16 H I + 2 HgI.

N 8 C 12 H I + HgI,

N 4 C 8 H Cl + HgCl.

NH^4Cl, 3 HCl.

Schliefslich bemerke ich noch, dafs die neue Quecksilberbase „Mercuroteträthylammonium“ genannt werden könnte, eine Benennung, die von der oben schon angedeuteten Betrachtung ausgeht, dafs sie Teträthylammonium sei, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Quecksilber vertreten ist.

Ueber das zweifach-chromsaure Kupferoxyd;

von *Franz Droege.*

Die Existenz einer krystallisirbaren Verbindung von Kupferoxyd mit Chromsäure war bis jetzt noch nicht erwiesen. H. Kopp, der sich mit den Chromsäuresalzen beschäftigt hat, erhielt bei der Behandlung von Kupferoxydhydrat mit unreiner Chromsäure grüne Krystalle, die sich aber bei der Analyse als schwefelsaures Kupferoxyd erwiesen, worin eine geringe Menge Chromsäure enthalten war. L. Gmelin versuchte es ebenfalls vergebens, ein krystallisirtes Salz darzustellen.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Fresenius machte ich einige Versuche über diesen Gegenstand.

Zur Darstellung der Verbindung übergofs ich Kupferoxydhydrat mit einer concentrirten Lösung von Chromsäure,

die nach der Fritzsche'schen Methode dargestellt und einmal umkrystallisirt war. Das Kupferoxydhydrat löste sich leicht auf; es entsfand eine braune Flüssigkeit und ein unlösliches rothbraunes Pulver schied sich ab. Dieses scheint den äufseren Eigenschaften nach viertel-chromsaures Kupferoxyd zu sein. Die Lösung filtrirte ich durch Asbest und stellte sie in einer flachen Schale neben Schwefelsäure unter eine Glocke. Nach einiger Zeit bildeten sich die grünen Krystalle, die auch Kopp erhielt, und die Lösung enthielt nach Entfernung derselben keine Schwefelsäure mehr.

Bei weiterem Eindampfen über Schwefelsäure wurde die Lösung syrupartig und bedeckte sich mit einer Krystallhaut; diese durchstach ich und gofs die Mutterlauge ab. Die Krystallhaut bestand aus lauter sehr schönen Krystallen von 2 bis 3 Millimeter Länge und braunschwarzer Farbe; der Boden der Schale war mit Krystallen bedeckt, es hatte sich aber viel von dem unlöslichen braunen Salz gebildet, welches damit gemischt war.

Nach dem Umkrystallisiren erhielt ich das Salz rein, es löste sich vollkommen in Wasser auf.

Die Analyse führte ich aus, indem ich zuerst die Chromsäure durch Erhitzen mit Salzsäure und Alkohol reducirte, dann das Kupfer durch Schwefelwasserstoff, und im Filtrat das Chromoxyd mit Ammoniak fällte.

Die Analyse ergab folgende Resultate :

I. 0,8480 Grm. Salz gab 0,2149 Kupferoxyd und 0,4128 Chromoxyd = 0,5405 Chromsäure.

II. 0,7350 Grm. Salz gab 0,1839 Kupferoxyd und 0,3585 Chromoxyd = 0,4694 Chromsäure.

Berechnet man den Verlust als Wasser, so erhält das Salz folgende Formel :

		berechnet	gefunden I.	II.
CuO	39,68	24,9	25,34	25,02
$2\,CrO^3$	101,56	63,8	63,74	63,86
2 HO	18,00	11,3	10,66	11,12
	159,54	100,0	100,00	100,00

Die directe Bestimmung des Wassers ergab 11,95 und 11,99 pC. Der Ueberschufs des Wassers hat seinen Grund in der grofsen Begierde, mit der das Salz Wasser aus der Luft anzieht.

Das zweifach-chromsaure Kupferoxyd bildet braunschwarze Krystalle, die sich in Wasser sehr leicht lösen und an der Luft zu einem Syrup zerfliefsen; in Alkohol lösen sie sich ebenfalls, in Ammoniak mit grüner Farbe.

Beim Kochen der wässerigen Lösung entsteht viel von dem braunen unlöslichen Salz; bei 100° entweicht alles Wasser, beim Glühen zersetzt sich die Verbindung, Sauerstoff entweicht, Kupferoxyd und Chromoxyd bleiben zurück.

Ueber eine neue Darstellungsweise des Phosphorstickstoffes;

von Dr. *Pauli.*

Amorpher Phosphor und Schwefel schmelzen zusammen, ohne dafs dabei eine heftige Explosion stattfindet, wie sie Berzelius beobachtete, als er versuchte Fünffachschwefelphosphor durch directe Vereinigung seiner Elemente darzustellen.

Beschäftigt, das Verhalten der Schwefelungsstufen des Phosphors festzustellen, habe ich nicht unterlassen, das Verhalten derselben zu Chlorammonium zu untersuchen.

Wird pulverförmiger Fünffachschwefelphosphor mit überschüssigem Chlorammonium in einer Reibschale innig gemischt und die Mischung in einer untubulirten Retorte der Flamme einer starken Gaslampe ausgesetzt, so entweicht Chlorwasserstoffsäure und auch etwas Schwefelwasserstoff, das blaue Lackmuspapier wird stark geröthet und Bleipapier geschwärzt. Dabei sublimirt viel überschüssiger Salmiak. Nach einiger Zeit wechselt die Reaction der sich entwickelnden Dämpfe; bringt man in diesem Augenblicke eine Vorlage an, so erhält man gelbes Schwefelammonium. Wenn die Entwickelung gasförmiger Producte aufgehört hat, läfst man die Retorte erkalten.

Ist diefs geschehen, so sprengt man den Hals derselben ab, den man oben an der inneren Seite mit Salmiak und Schwefel überkleidet findet, und nimmt aus dem Bauch der Retorte den Rückstand. Derselbe besteht aus einem schwach gelblich gefärbten Pulver, das leicht ist wie Magnesia.

Man zerreibt dasselbe sorgfältig, bringt es wieder in eine Retorte und erhitzt von Neuem.

Dieses Erhitzen hat zum Zweck, den überschüssigen Salmiak zu entfernen. Man mufs so lange das Pulver immer wieder zerreiben und in einer frischen Retorte erhitzen, als noch in einer Probe desselben Salmiak nachzuweisen ist.

Mit dem dritten oder vierten Male, wo es erhitzt wird, pflegt es von Salmiak frei zu sein.

Ich will nur kurz bemerken, dafs man dasselbe Product auch durch Einwirkung des Phosphorhyposulfids auf Chlorammonium erhalten kann. Bei dieser Reaction sublimirt etwas Phosphor, wodurch leicht beim Zerbrechen der Retorte Entzündung eintritt. Man thut gut, dem Product der ersten Einwirkung des Phosphorhyposulfids beim nächsten Erhitzen etwas Schwefelblumen und Salmiak zuzusetzen, die man nicht unterlassen darf innig damit zu mengen.

Auch durch Mischen von amorphem Phosphor mit überschüssigen Schwefelblumen und Chlorammonium und mehrmaligem Erhitzen läfst sich Phosphorstickstoff erhalten.

Ich darf nicht unterlassen, hier die Bildung des Phosphorstickstoffes durch eine interessante Reaction anzugeben. — Wird pulverförmiges Phosphorcalcium mit Schwefel und Chlorammonium innig gemengt und wie oben verfahren, wobei man auch beim ersten Wechseln der Retorte gut thut, den Rückstand noch einmal mit Schwefelblumen und Chlorammonium zu mengen, so erhält man ein weißes unlösliches Pulver, aus welchem Salpetersäure phosphorsauren Kalk auszieht und das mit Kali Ammoniak, mit Kupferoxyd Dämpfe von Untersalpetersäure entwickelt. Es würde aber in keinem Falle vortheilhaft sein, um Phosphorstickstoff darzustellen, aus der so eben beschriebenen Verbindung den phosphorsauren Kalk durch eine Säure zu entfernen.

Das nach einer der beschriebenen Methoden erhaltene Präparat hat folgende Eigenschaften: In Wasser und rauchender Salpetersäure ist es unlöslich; mit krystallisirtem Aetzkali (KO, 5 HO) geschmolzen entwickelt es reichlich Ammoniak, durch trockenes Schwefelwasserstoffgas wird es vollständig — in der Glühhitze — in Schwefelphosphor und Ammoniakgas zersetzt.

Mit metallischem Zink bis zum vollständigen Schmelzen des Zinks erhitzt, findet Zersetzung unter Ammoniakentwickelung statt.

Die Analyse wurde auf folgende Weise gemacht.

A. *Phosphorbestimmung.*

Eine gewogene Menge der Substanz wurde in einem Porcellantiegel mit der 8- bis 10fachen Menge reinem Bleioxyd gemischt, mit Salpetersäure übergossen und im Wasserbade zur Trocknifs eingedampft.

Der Rückstand dieser Operation wurde vorsichtig bei bedecktem Tiegel, anfänglich sehr schwach, zuletzt heftig zur Zerstörung alles salpetersauren Bleioxyds erhitzt.

Die Gewichtszunahme ergab die entstandene Phosphorsäure, woraus der Phosphor berechnet wurde.

I. 0,8380 Grm. Substanz gaben 1,004 Phosphorsäure = 52,65 pC. Phosphor.

II. 0,8568 Grm. Substanz gaben 1,0204 PO_5 = 52,32 pC. Phosphor.

III. 0,9795 Grm. Substanz gaben 1,1800 PO_5 = 52,94 pC. Phosphor.

B. *Stickstoffbestimmung.*

I. 0,7047 Grm. Substanz gaben 0,7971 Salmiak = 29,62 pC. Stickstoff.

Bei dieser Analyse wurde Natronkalk zur Zersetzung des Phosphorstickstoffes angewendet.

II. 0,7720 Grm. Substanz gaben 0,9750 Salmiak = 33,07 pC. Stickstoff.

III. 0,6862 Grm. Substanz gaben 0,7528 Salmiak = 28,73 pC. Stickstoff.

Die Analysen II. und III. wurden in der Art gemacht, dafs das durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf Phosphorstickstoff erhaltene Ammoniak in Salzsäure aufgefangen wurde. Diese Flüssigkeit, so wie der bei der Reaction entstandene gelbe Schwefelphosphor wurde sodann mit Kalilauge in einem Destillationsapparate erhitzt und das sich entwickelnde Ammoniakgas in Salzsäure aufgefangen und diese Flüssigkeit in einer Platinschale zur Trocknifs abgedampft und der Rückstand gewogen.

Die Stickstoffbestimmungen des Herrn Professor Rose übrigens, der Phosphorstickstoff mit Barythydrat glühte und

das Ammoniak als Platinsalmiak bestimmte, schwanken zwischen 30,1 bis 35 pC. Stickstoff.

C. *Wasserstoffbestimmung.*

Die Substanz wurde mit chromsaurem Bleioxyd in einer Verbrennungsröhre geglüht und das gebildete Wasser in einem Chlorcalciumrohr aufgefangen.

Zu jedem Versuche wendete man ein frisches Chlorcalciumrohr an. Das Resultat änderte sich nicht merklich, wenn man ein Chlorcalciumrohr mit zwei Kugeln anwendete, wovon die dem Apparate zugekehrte Kugel leer war.

Man sah in der letzteren beim Beginn der Operation Dämpfe von Untersalpetersäure erscheinen, die sich am anderen offenen Ende des Chlorcalciumrohres ebenso durch den Geruch wahrnehmen liefsen.

Die Resultate sind folgende :

I. 0,5559 Grm. Substanz gaben 0,0740 Wasser = 1,481 pC. Wasserstoff.

II. 0,6192 Grm. Substanz gaben 0,0802 HO = 1,439 pC. Wasserstoff.

III. 0,6443 Grm. Substanz gaben 0,0925 HO = 1,595 pC. Wasserstoff.

IV. 0,7238 Grm. Substanz gaben 0,0945 HO = 1,450 pC. Wasserstoff.

		gefunden				
	berechnet	I.	II.	III.	IV.	Mittel
P	51,955	—	—	—	—	
N_2	46,388	—	—	—	—	
H	1,657	1,481	1,439	1,595	1,450	1,491

Zunächst erlaube ich mir, auf die Uebereinstimmung in meinen Resultaten aufmerksam zu machen, die sicherlich nicht dem Zufall zuzuschreiben ist.

Es ist noch Niemanden gelungen, in gewissen Fällen, wozu auch der vorliegende gehört, die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes vollständig durch metallisches Kupfer bei der Verbrennung zu reduciren *).

Nehmen wir an, dafs in dem Chlorcalciumrohr zweifach-gewässerte Salpetersäure aufgefangen wurde, so erhalten wir folgendes Resultat :

$$NO_5 + 2\,HO \left\{ \begin{array}{ll} NO_5 & 75 \\ O_2 & 22,223 \\ H_2 & 2,777 \\ \hline & 100,000 \end{array} \right.$$

Die procentische *Wassermenge* (*nicht* Wasser*stoff*menge) ist im Mittel gefunden worden zu 13,419. Es ist aber 13,419 $\times$ 0,02777 = 0,3726 pC. Wir haben also unter dieser Voraussetzung nur 0,3726 pC. Wasserstoff gefunden.

Wenn wir nun aus dieser Wasserstoffmenge das in der Verbindung enthaltene Phosphamid PN_2H berechnen, so erhalten wir :

$$\begin{array}{ll} PN_2 & 77,508 \\ PN_2H & 22,492 \\ \hline & 100,000 \end{array}$$

Ich habe übrigens, wie bereits früher bemerkt, gezeigt, dafs bei der Einwirkung von schmelzendem Zink auf Phosphorstickstoff Ammoniak erhalten wird, wodurch die *Gegenwart von Wasserstoff* in dieser Verbindung auf das Entschiedenste dargethan ist.

Der amorphe Phosphor, wie er im Handel vorkommt, ist bekanntlich nie rein. Ich habe defswegen Phosphorstickstoff im Porcellanschiffchen in einer Verbrennungsröhre durch

*) Vgl. diese Annalen XCIX, 370, die Anmerkung von Professor Frankland.

Schwefelwasserstoff zersetzt. Der Rückstand betrug (Substanz 0,8372, Rückstand 0,0064) 0,764 pC.

Die Phosphorbestimmungen gaben im Mittel 52,636 pC., davon 0,764 pC., bleibt 51,88 pC.

Die Formel PN_2H fordert 51,96 pC. P.

Wir haben endlich unter dieser Voraussetzung

	berechnet	im Mittel gefunden
P	51,96	51,88
N_2	46,39	—
H	1,65	1,49

Folgende Gleichung drückt aber die beobachteten Erscheinungen aus :

$$3\,H_4NCl + PS_5 = PN_2H + 4\,HS + 3\,HCl + H_4NS$$

Es ist nämlich :

$$3\,H_4NCl + PS_5 = \left\{ \begin{array}{l} H_3Cl_3 \\ H_4 + \quad S_4 \\ H \;\; + PN_2 \\ H_4 + N + S \end{array} \right.$$
$$\overline{H_{12}N_3Cl_3 + PS_5}$$

Ich erlaube mir schliefslich Herrn Professor von Liebig, in dessen Laboratorium diese Arbeit gemacht wurde, meinen innigsten Dank auszudrücken für die Unterstützung, welche er mir dabei zu Theil werden liefs.

Darstellung der Pyrogallussäure;

von *Justus Liebig.*

Die Pyrogallussäure, auf deren vortheilhafte Anwendung in der Photographie ich in diesen Annalen Bd. LXXVII ältere und Bd. I neuere Reihe S. 113 aufmerksam gemacht habe, hat seitdem die Gallussäure ganz verdrängt und ich halte es für nützlich, ein Verfahren zu ihrer Darstellung zu beschreiben,

welches ich seit 3 Jahren anwende, und das mir unter allen die vortheilhafteste Ausbeute geliefert hat.

Das hierzu dienende Material ist die krystallisirte Gallussäure; sie liefert durch Zersetzung in der Hitze die schönste sublimirte Pyrogallussäure und in gröfster Menge, und es ist, wie ich gefunden habe, keine Ersparnifs, wenn man statt derselben getrocknete Galläpfel oder den trockenen Extract derselben zur Darstellung wählt.

Die Gallussäure wird für diesen Zweck stark getrocknet, mit ihrem doppelten Gewichte gröblich gepulvertem Bimsstein gemengt in einem Kohlensäurestrome ihrer Zersetzungstemperatur ausgesetzt.

Man bringt das Gemenge von Bimsstein und Gallussäure in eine tubulirte Retorte, welche nicht über $\frac{1}{4}$ damit angefüllt ist; die Retorte sitzt in einem Sandbade und ist beinahe bis zum Tubulus mit dem Sand umgeben.

In den Tubulus ist eine Glasröhre durch eine Caoutchoucröhre eingesetzt, welche mit einem Entwickelungsapparat für Kohlensäuregas in Verbindung steht; der in Mohr's pharmaceutischer Technik, 1853, Seite 219 beschriebene Apparat eignet sich hierzu vorzugsweise. Die Röhre, durch welche das Gas in die Retorte einströmt, reicht tief in den Bauch hinein, ihre Oeffnung ist etwa $\frac{1}{2}$ Zoll von der Mischung entfernt.

Der Hals der Retorte, welcher ziemlich weit sein mufs, reicht etwa 8 Zoll über den Rand des Sandbades und wird in eine entsprechende Vorlage lose eingesteckt, so dafs diese leicht hinweggenommen werden kann.

Der Zweck dieser Vorrichtung ist leicht verständlich. Die trockene Gallussäure zerlegt sich bei höherer Temperatur in Pyrogallussäure, Meta- oder Melangallussäure, Kohlensäure und Wasser; ich habe angenommen (Bd. XXVI, S. 166), dafs aus 2 Atomen Gallussäure $C_{28}H_{12}O_{20}$ 2 At. Pyrogallussäure,

1 Atom Metagallussäure $C_{12}H_4O_4$ unter Freiwerden von 4 Atomen Kohlensäure und 2 Atomen Wasser gebildet werden, und es sollten hiernach 100 Th. getrockneter Gallussäure 39 Th. Pyrogallussäure liefern. Da nun aber die Pyrogallussäure für sich nahe in derselben Temperatur, in welcher die Gallussäure zersetzt wird, in Wasser und Metagallussäure zerfällt, so hängt die Ausbeute von 39 pC. wesentlich davon ab, dafs die sich bildende Pyrogallussäure so rasch wie nur möglich aus der heifsen Retorte entfernt und die Dämpfe gehindert werden, sich in dem oberen Theile der Retorte zu verdichten, denn in diesem Falle ist das Schmelzen der Krystalle und das Herabfliefsen der geschmolzenen Pyrogallussäure in den Bauch der Retorte, in welchem sie zersetzt werden, unvermeidlich. Der Kohlensäurestrom dient, um diese Quelle von Verlust zu beseitigen; derselbe erfüllt noch einen anderen Zweck. In dem Gasstrome behält das sich bildende Wasser an den Stellen des Halses der Retorte, an welchen sich die Krystalle der Pyrogallussäure ansetzen, seine Dampfgestalt; in der Vorlage, wo sich Dämpfe von Pyrogallussäure und Wasser gleichzeitig verdichten, erhält man anstatt der Krystalle eine syrupdicke wässerige Lösung derselben, aus der man die Pyrogallussäure durch Verdunsten, wiewohl niemals ungefärbt, wieder erhält.

Am vortheilhaftesten würde es sein, die Gallussäure zur Zersetzung in einem Bad von *constanter* Temperatur zu erhitzen, was sich durch ein Sandbad, welches in einem Windofen sitzt, niemals erreichen läfst, und man mufs deshalb den Gasstrom nach der Temperatur regeln. Setzen sich z. B. in dem oberen Theile der Retorte Tropfen von geschmolzener Pyrogallussäure an, so mufs man das Feuer verstärken und den Gasstrom beschleunigen.

Wenn die Zersetzung im Gange ist, so füllt sich der weite Hals der Retorte sehr rasch mit langen, breiten, platten,

glänzend weifsen Nadeln an, die man mit dem Barte einer Feder hinwegnimmt. Erreicht der Hals der Retorte die Schmelzhitze der Pyrogallussäure, so fliefst sie zusammen und erstarrt weiter abwärts zu einer festen Kruste, die man mit einem silbernen Spatel ablöst und herausnimmt; beim Schmelzen nimmt die Pyrogallussäure eine röthliche Farbe an, welche nach dem Erstarren bleibt und durch Kohle nicht hinweggenommen werden kann.

Man erhält nach dieser Methode 31 bis 32 pC. feste und krystallisirte Pyrogallussäure, aus 3 Pfund getrockneter Gallussäure nahe 1 Pfund; die 8 bis 9 pC. nach obiger Rechnung, welche verloren werden, geben der entweichenden Kohlensäure das Ansehen eines weifsen Rauches, und ich zweifle nicht, dafs durch eine zweckmäfsigere Einrichtung des Apparates noch einige Procente davon gewonnen werden könnten.

Ueber den Phaseomannit und seine Identität mit dem Inosit;

von Dr. *H. Vohl* in Bonn.

Im Julihefte dieser Annalen, Bd. XCIX, S. 125 bis 128 machte ich auf die Gegenwart einer eigenthümlichen Zuckerart in den unreifen Früchten von Phaseolus vulgaris aufmerksam und theilte die Eigenschaften so wie die Zusammensetzung dieses Körpers mit, die aber bei der geringen Menge Substanz, welche mir zu Gebote stand, nur höchst unvollkommen studirt werden konnten.

Ich habe es für wichtig genug gehalten, eine nochmalige genauere Untersuchung dieses höchst interessanten Körpers

zu unternehmen und habe mir zu dem Ende im vergangenen Sommer so viel dieser Substanz dargestellt, dafs eine genaue Untersuchung dieser Zuckerart ermöglicht wurde, welche über die Zusammensetzung, so wie die Eigenschaften dieser Zuckerart keine Zweifel läfst.

Um den Körper aus den Bohnen darzustellen wurde die Bereitungsweise insofern vereinfacht, als ich die Gährung unterliefs und den wässerigen Auszug der Bohnen im Wasserbade bis zur schwachen Syrupconsistenz eingedampft mit 90procentigen Weingeist so lange versetzte, bis die Flüssigkeit dauernd getrübt wurde.

Nach einigen Tagen hatte sich eine beträchtliche Menge dieses Zuckers in krystallinischen Krusten ausgeschieden; die Mutterlauge mit neuen Quantitäten Weingeist geschichtet, lieferte noch eine geringe Menge dieser Substanz.

Das rohe Product wurde in siedendem Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt und zur Krystallisation der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Die Zuckerart schied sich in wohlausgebildeten, oft zolllangen, farblosen rhombischen Tafeln und Prismen aus, welche die Form des Gypses hatten.

Durch mehrmaliges Auflösen in siedendem Wasser bei Zusatz von Thierkohle und freiwilliges Verdunstenlassen wurde der Körper von allen fremden Bestandtheilen befreit und besonders ein ihm fest anhaftender Gummigehalt beseitigt.

Die erhaltenen wasserhellen Krystalle verloren in trockener Luft bei gewöhnlicher Temperatur Wasser, indem sie verwitterten.

Im Wasserbade bis zu 100° C. erhitzt verloren sie unter Mattwerden eine bedeutende Wassermenge, gaben alsdann aber im Luftbade stärker erwärmt kein Wasser mehr ab und blieb das Gewicht unverändert. 0,2325 Grm. Substanz ver-

loren bei 100° C. 0,039 Grm. Wasser, welches 16,774 pC. entspricht.

0,5812 Grm. dieses Körpers ergaben bei 100° C. getrocknet 0,098 Grm. Wasser; diefs entspricht einem Procentgehalte von 16,860.

Erhitzt man den entwässerten Körper stärker, so fängt er an zu schmelzen, ohne eine Zersetzung zu erleiden; die geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten krystallinisch und liefert in Wasser gelöst und der Verdunstung überlassen den ursprünglichen Körper unverändert wieder.

Wird der Körper rasch auf eine hohe Temperatur gebracht, so stöfst er Dämpfe aus, die die Augen zu Thränen reizen und den Geruch nach gebranntem Zucker verbreiten; zuletzt entzündet er sich, brennt mit hellleuchtender Flamme und hinterläfst eine poröse Kohle, die auf dem Platinblech ohne Aschenrückstand verbrennt.

Sein Verhalten zu Kupferoxydsalzen bei Gegenwart freien Alkalis fand ich bestätigt, insofern dieses Gemenge weder in der Kälte noch bei Siedehitze Kupferoxydul oder sonst irgend einen Niederschlag ausschied. Die Flüssigkeit behielt die lasurblaue Farbe unverändert wochenlang.

Ebenso fand ich das Verhalten dieses Körpers zu concentrirter, so wie zu verdünnter Schwefelsäure bestätigt.

Die bei 100° C. getrocknete Substanz wurde mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt.

I. 0,364 Grm. Substanz ergaben 0,5345 Grm. CO_2 und 0,2290 Grm. HO.

II. 0,289 Grm. Substanz ergaben 0,4235 Grm. CO_2 und 0,1740 Grm. HO.

Dieser Körper enthält demnach Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zu gleichen Aequivalenten, und zwar enthält er nach der Analyse in 100 Gewichtstheilen :

	I.	II.
C	40,049	40,000
H	6,670	6,689
O	53,281	53,311
	100,000	100,000.

Die Resultate der eben angeführten Analysen stimmen nicht mit den Ergebnissen der früheren Verbrennungen des Phaseomannits überein, indem mir damals die Analyse einen viel höheren Kohlen- und Wasserstoffgehalt ergab.

Wie aber schon früher bemerkt, standen mir damals nur sehr geringe Mengen dieses Körpers zu Gebote, die ein mehrmaliges Reinigen durch Umkrystallisiren nicht gestatteten; offenbar hafteten dem Körper, den ich damals analysirte, noch Spuren fremdartiger Substanzen an (Gummi), die den Kohlen- und Wasserstoffgehalt erhöhten. Damals erhielt ich durch die Analyse eine procentische Zusammensetzung gleich:

C	41,0475
H	6,8649
O	52,0876
	100,0000.

Aus diesen Ergebnissen berechnete ich damals die Formel für den Körper zu $C_{21}H_{21}O_{20}$.

Nach den mit dem gereinigten Körper vorgenommenen Verbrennungen berechnet sich die Formel dieser bei 100° C. getrockneten Substanz, wenn man 12 Aeq. Kohlenstoff annimmt, zu $C_{12}H_{12}O_{12}$. Es ist diefs die Formel des wasserfreien Traubenzuckers oder die des krystallisirten Milchzuckers.

Die Berechnung stimmt sehr gut mit den Ergebnissen der Analyse überein.

			Gefunden	
		Berechnet	I.	II.
12 Aeq. C	72	40,0000	40,049	40,000
12 Aeq. H	12	6,6666	6,670	6,689
12 Aeq. O	96	53,3334	53,281	53,311
	180	100,0000	100,000	100,000

Zieht man den Krystallwassergehalt, den derselbe bei 100° C. verliert und sich zu 16,774 und 16,86 pC. ergeben hat, mit in Betracht, so berechnet sich die Zusammensetzung des krystallisirten Körpers zu $C_{12}H_{12}O_{12} + 4$ aq. Dieser Formel entspricht eine procentische Zusammensetzung wie folgt :

	12 Aeq.	C	72	33,3333
	16 Aeq.	H	16	7,4074
	16 Aeq.	O	128	59,2593
			216	100,0000
oder	12 Aeq.	C	72	33,3333
	12 Aeq.	H	12	5,5555
	12 Aeq.	O	96	44,4444
	4 Aeq.	HO	36	16,6666
			216	100,0000.

Die procentische Zusammensetzung so wie die aus derselben entwickelte Formel ist genau die des von Scherer in dem Muskelfleisch entdeckten Inosits, und lassen die Eigenschaften so wie das Verhalten dieses Körpers zu Reagentien keinen Zweifel mehr über die Identität des Inosits mit dem von mir in den Bohnen entdeckten Zucker obwalten (diese Annalen Bd. LXXIII, S. 322; Bd. LXXXI, S. 375). Zur ferneren Bestätigung wurde das Verhalten dieses in den Bohnen gefundenen Körpers zu Salpetersäure, Ammoniak und Chlorcalcium erprobt, wobei derselbe die für den Inosit so characteristische Reaction zeigte.

Cloëtta, welcher in neuerer Zeit (diese Annalen Bd. XCIX, S. 292) den Inosit in verschiedenen thierischen Flüssigkeiten und Geweben u. s. w. nachwies, giebt das Verhalten des Inosits zu weinsaurer alkalischer Kupferoxydlösung in der Art an, dafs sich beim Erhitzen dieser gemischten Flüssigkeit zuerst die blaue Farbe in eine grüne verwandele, wobei sich ein flockiger Niederschlag ausscheide. Die von

dem Niederschlag getrennte Flüssigkeit zeige beim Erhitzen wiederum denselben Farbenwechsel.

Ich habe allerdings beim Sieden einer inosithaltigen alkalischen, kupferoxydhaltigen Flüssigkeit einen geringen Farbenwechsel von Blau in Grünlichblau wahrgenommen, der beim Erkalten wieder verschwand, doch ist dieser Farbenwechsel sehr wenig in die Augen fallend und rührt von einer Spur fremdartiger Substanz (extractähnlicher) her; eben so wenig konnte ich eine Bildung des von Cloëtta erwähnten Niederschlages wahrnehmen. Es scheint demnach gewifs zu sein, dafs der von Cloëtta dargestellte Inosit eine geringe Beimengung eines fremdartigen Körpers enthielt, was auch aus dem Verhalten seines Inosits zu concentrirter Schwefelsäure hervorgeht, da sich nämlich chemisch reiner Inosit ohne eine Schwärzung in bis zu 100° C. erwärmter Schwefelsäure löst. Erst eine Steigerung der Temperatur über 100° bedingt eine Zersetzung des Inosits.

Die von Cloëtta erwähnte Bleioxydverbindung des Inosits hatte nie eine constante Zusammensetzung und war deshalb nicht geeignet, irgend einen Aufschlufs über die Constitution dieses Körpers zu geben.

Das indifferente Verhalten des Inosits zu verdünnten Säuren und Alkalien, wie ich solches schon in meiner vorherigen Abhandlung über den Phaseomannit mittheilte, bestätigte sich.

Bis jetzt war der Inosit nur im thierischen Organismus aufgefunden worden und ist das Vorkommen desselben im Pflanzenreiche gewifs äufserst interessant.

Nitroinosit.

In meiner früheren Abhandlung über die neue Zuckerart in Phaseolus vulgaris machte ich auf die Nitroverbindung dieses Körpers aufmerksam.

Man erhält diesen Körper am besten, wenn man den Inosit im Wasserbade von seinem Krystallwassergehalt befreit und denselben nach und nach in concentrirte Salpetersäure (erstes Hydrat) einträgt, so lange sich von demselben noch in der Säure auflöst.

Der entwässerte Inosit löst sich unter schwacher Erwärmung auf, ohne eine Gasentwickelung zu veranlassen.

Versetzt man diese salpetersaure Inositlösung so lange mit concentrirter Schwefelsäure, als noch eine Ausscheidung entweder in Pulverform, oder wegen starker Erwärmung in Form von Oeltropfen stattfindet, so erhält man beim Erkaltenlassen eine krystallinische Masse, welche mit Wasser gewaschen einen sandigen krystallinischen Rückstand liefert.

Bei der Bereitung hat man eine starke Erwärmung nicht als nachtheilig wirkend zu befürchten, indem man die salpetersaure Inositlösung zum Sieden erhitzen kann, ohne dafs eine Zersetzung eintritt.

Ist jedoch der Inosit nicht rein, enthält er noch fremdartige, gummiähnliche Bestandtheile, oder verwendet man eine schwächere Säure, wie oben angegeben, so findet häufig unter Erwärmung eine Zersetzung statt.

Die resultirte Nitroverbindung wird nun nach dem vorsichtigen Auswaschen mit Wasser in 80 procentigem siedendem Alkohol gelöst, aus welcher Lösung sie in schönen Rhomboëdern krystallisirt, die häufig einige Linien im Durchmesser erlangen.

Der Nitroïnosit ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, aus welcher Lösung er durch Wasser gefällt werden kann; er enthält kein Krystallwasser und schmilzt vorsichtig erhitzt zu einem farblosen Liquidum, welches beim Erkalten sehr lange amorph bleibt, nach einigen Tagen jedoch die krystallinische Form wieder annimmt. Rasch erhitzt fulminirt er, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Auf einem

Ambos mit dem Hammer geschlagen detonirt er heftig, und die Versuche, welche ich mit demselben zum Füllen der Zündhütchen anstellte, fielen günstig aus.

Verdünnte Säuren wirken nicht auf den Nitroïnosit ein, dagegen zersetzen ihn concentrirte Säuren beim Erwärmen. Kalilauge zersetzt den Nitroïnosit sowohl in der Kälte, wie in der Siedhitze, indem er sich mit dunkelbrauner Farbe löst und eine nicht unbeträchtliche Menge Ammoniak entwickelt.

Die alkalische Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd und überschüssigem Ammoniak versetzt beim Erwärmen einen schönen Silberspiegel (ein gleiches Verhalten zeigt der Nitrolignit [Schiefsbaumwolle], der Nitrolactit u. s. w.).

Wird die alkalische Lösung dieser Nitroverbindung mit weinsteinsaurer Kupferoxydlösung versetzt, so erhält man beim Erwärmen eine starke Ausscheidung von Kupferoxydul im schön krystallinischem Zustande.

Behandelt man den Nitroïnosit auf dem Platinblech mit Ammoniak und Chlorcalcium vorsichtig in der Wärme, so erhält man nur selten in der nächsten Umgebung des Krystalls eine rosenrothe Färbung. Wird dagegen der Nitroïnosit zuerst mit Salpetersäure, dann mit Ammoniak und Chlorcalcium auf dem Platinblech behandelt, so erhält man die bekannte Reaction des Inosits.

Die Mutterlauge, aus welcher sich der Nitroïnosit abgeschieden hat, trocknet beim Verdunsten zu einer kleisterartigen Masse ein, welche in einer Mischung von Chlorcalcium und Ammoniak einen dunkelrothen Niederschlag erzeugt, der sich beim Erwärmen als ein harzartiger Körper zu Boden setzt.

Auf dem Platinblech mit Salpetersäure fast zur Trockne eingedampft, dann mit Ammoniak und Chlorcalcium befeuchtet zur Trockne verdampft und vorsichtig erwärmt, erhielt der

Rückstand eine prächtig dunkele purpurfarbige Färbung, die sehr an die Reaction der Harnsäure erinnert.

Es scheint demnach, dafs die von Scherer entdeckte Reaction des Inosits auf der Bildung dieses letzten Körpers beruht. Auch erhält man die Reaction, wenn man den letzterwähnten Körper zuerst mit Salpetersäure und dann mit Kalkhydrat behandelt.

Diese Mittheilung in Betreff des Nitroïnosits ist nur als eine vorläufige Notiz anzusehen, und werde ich nicht ermangeln, die Ergebnisse meiner fortgesetzten Untersuchungen über diesen interessanten Körper, so wie seine Zusammensetzung baldigst mitzutheilen.

Bonn, im October 1856.

Ueber die allotropischen Zustände des Schwefels.

Den früher bekannten allotropischen Zuständen des Schwefels hatte Magnus bei Untersuchungen über den Einflufs des Erhitzens und Abkühlens auf diesen Körper zwei neue hinzugefügt, welche er als rothen und schwarzen Schwefel bezeichnete *).

Mitscherlich **) fand, dafs der Schwefel — welcher sich in fetten Oelen und geschmolzenen Fetten etwas auflöst und aus der warm gesättigten Lösung sich beim Erkalten unverändert in Krystallen ausscheidet — bei so starkem Erhitzen, dafs er dickflüssig wird, mit dem Fett eine Verbindung eingeht, die sich in flüssigem Schwefel löst und ihn roth färbt. Diese Verbindung hat ein höchst intensives Färbungsvermögen. Wird 1 Th. Fett (Talg, Butter, Baumöl o. a.) mit 500 Th.

*) Vgl. diese Annalen XCII, 238.

**) J. pr. Chem. LXVII, 369.

Schwefel bis zum Kochpunkte des letzteren erhitzt und die Masse in kaltes Wasser ausgegossen, so erscheint der Schwefel ganz schwarz und ist er nur noch in dünnen Schichten mit tiefrubinrother Farbe durchscheinend. Wird 1 Th. Talg auf 3000 Th. Schwefel genommen und die bis zum Kochen erhitzte Flüssigkeit langsam erkalten gelassen, so erhält man prismatische Krystalle, die, wegen der beigemengten rothen Verbindung, mit rubinrother Farbe durchscheinend sind; giefst man die Flüssigkeit heifs aus, so erhält man eine tiefrubinrothe zähe Masse; die heifse Flüssigkeit sieht röthlich aus. Man kann die kleinste Menge Fett, die z. B. dem Schwefel durch Anfassen mit der Hand mitgetheilt wird, daran erkennen, dafs der dann bis zum Kochen erhitzt gewesene Schwefel beim Erkalten röthlich erscheint. Will man die wahre Farbe des festen und des flüssigen Schwefels beobachten, so mufs man die Oberfläche von Schwefelstangen, ohne diese mit der Hand zu berühren, sorgfältig abschlagen und den Schwefel dann in ein vorher ausgeglühtes Gefäfs eintragen; er kann alsdann beliebig oft zum Kochen erhitzt und wieder rasch erkaltet werden, ohne die Farbe zu ändern; durch Eingiefsen des geschmolzenen Schwefels in dünnem Strahle in kaltes Wasser erhält man zähen Schwefel, welcher im reflectirten Lichte citrongelb, im durchgelassenen Lichte in dünnen Schichten (zwischen zwei Glasplatten) grünlichgelb erscheint. — In Schwefelkohlenstoff löst sich mit dem Schwefel die färbende Verbindung etwas auf, theilt der Lösung eine rothe Farbe mit und läfst die sich ausscheidenden Krystalle an einzelnen Stellen roth gefärbt sein. Bei der Destillation eines durch eine solche färbende Verbindung verunreinigten Schwefels bleibt ein höchst unbedeutender kohliger Rückstand; die färbende Verbindung wird bei dem Kochpunkt des Schwefels noch nicht zersetzt, läfst sich aber nicht destilliren. M i t s c h e r l i c h erklärt den auf die angeführte Weise erhaltenen rothen oder

(bei sehr intensiver Färbung) schwarz erscheinenden Schwefel nicht für eine allotropische Modification des gewöhnlichen Schwefels, sondern für Schwefel, dem eine stark färbende Verbindung in geringer Menge beigemischt ist; er fügt hinzu, dafs er die von Magnus angenommene schwarze und rothe Modification des Schwefels nicht erhielt, wenn er sorgfältig jede Verunreinigung mit Fett vermied.

Magnus *) fand es bestätigt, dafs der Schwefel durch Erhitzen mit einem Fett eine intensiv färbende Verbindung bildet, und er fand auch, dafs noch viele andere Substanzen an der Stelle des Fettes ähnliche Wirkungen hervorbringen. Aufser den Fetten färben namentlich noch stark : Stearinsäure, Paraffin, Wachs, Wallrath, Bergwachs (Ozokerit); etwas weniger stark : Colophonium, Mastix, Gutta-Percha, Caoutchouc; noch weniger, aber noch ganz intensiv : Bernstein, Zucker, Stärke, Baumwolle u. a., die letzteren jedoch nur dann, wenn sie in den bis 300° erhitzten Schwefel eingebracht und gut mit ihm durchgerührt werden. Das färbende Vermögen bei den letzteren Körpern beruht nicht etwa lediglich auf ihnen zufällig anhängendem Fett; Zuckerkrystalle, deren äufsere Schichte durch Einlegen in Wasser weggenommen wurde, brachten nach dem Abtrocknen mit Fliefspapier, ohne dafs sie mit den Fingern in Berührung gekommen wären, in heifsem, durch zweimalige Destillation gereinigtem Schwefel Färbung hervor. Die Farbe, welche der Schwefel durch Zucker, Stärke, Baumwolle u. a. annimmt, ist zwar mehr braun als roth, aber die Lösung desselben in Schwefelkohlenstoff zeigt stets die rein rothe Farbe.

Die färbende Eigenschaft der Verbindung, welche aus verschiedenen Substanzen beim Erhitzen mit Schwefel entsteht,

---

*) Pogg. Ann. XCIX, 145.

ist so grofs, dafs der mit den Händen berührte und dadurch etwas fettig gewordene Schwefel durch Erhitzen über 300° sich roth färbt, und dafs auch nicht mit den Fingern berührter Schwefel, der mehrere Male bis 300° erhitzt und jedesmal ausgegossen wurde, röthliche Färbung annimmt, wahrscheinlich durch Einwirkung von Staubtheilchen aus der Luft.

Magnus stellte noch, gemeinschaftlich mit R. Weber, folgende auf allotropische Zustände des Schwefels bezügliche Thatsachen fest.

Bekanntlich ist der bis 350°, oder bis er aus dem dickflüssigen Zustande wieder in den dünnflüssigen übergeht, erhitzt gewesene Schwefel in Schwefelkohlenstoff vollständig oder fast vollständig löslich, wenn er langsam (unter wiederholtem Umschütteln, damit nicht das an der Wand des Gefäfses Befindliche zu rasch abkühle) erkaltete; der bis 300° erhitzt gewesene und rasch erkaltete Schwefel ist hingegen in Schwefelkohlenstoff nur theilweise löslich, und namentlich der durch Eingiefsen des geschmolzenen Schwefels in kaltes Wasser dargestellte weiche Schwefel enthält bis über 40 pC. unlöslichen Schwefel. — Der lösliche Theil des weichen Schwefels enthält aber nach Magnus noch *zwei* verschiedene Modificationen des Schwefels. Bei fortgesetztem Concentriren der Lösung durch wiederholtes Abdestilliren von Schwefelkohlenstoff erhält man zuerst Krystallisationen von rhombischem Schwefel und zuletzt bleibt eine zähe fadenziehende Masse, welche sich selbst überlassen nach Verdunsten des Schwefelkohlenstoffes den Schwefel als eine krümliche Masse hinterläfst. Dieser krümliche Schwefel — welcher noch leichter löslich in Schwefelkohlenstoff sein mufste, als der rhombische Schwefel, da er sich erst nach diesem ausschied — löst sich, wenn einmal von dem Schwefelkohlenstoff getrennt, nicht wieder in demselben auf; etwa noch vorhandene Beimengungen von rhombischem Schwefel

bei dem krümlichen Schwefel lassen sich durch Schwefelkohlenstoff entziehen.

War der weiche Schwefel, welcher zur Darstellung des krümlichen diente, nur Einmal bis 300° erhitzt und jede Berührung mit dem Finger vermieden gewesen, so ist die krümliche Masse rein gelb; war der Schwefel hingegen mehrmals geschmolzen und ausgegossen worden, so ist die krümliche Masse bald mehr bald weniger roth gefärbt, und sie war defshalb früher von Magnus als rother Schwefel bezeichnet worden. Durch ihre Eigenschaft, in Schwefelkohlenstoff erst löslich, einmal davon getrennt aber unlöslich in diesem Lösungsmittel zu sein, unterscheidet sie sich sowohl von dem gewöhnlichen löslichen als dem eigentlichen unlöslichen Schwefel; Magnus vergleicht den krümlichen Schwefel in Beziehung auf die Löslichkeit der Kieselsäure. Durch Schmelzen und langsames Abkühlen wird der krümliche Schwefel zu gewöhnlichem löslichem Schwefel.

Das auffallende Verhalten des schnell gekühlten weichen Schwefels scheint von der Gegenwart der krümlichen Modification abzuhängen; der weiche Schwefel enthält im frischen Zustande viel mehr von dieser Modification, als wenn er durch mehrtägiges Liegen erhärtet und brüchig geworden ist. Unentschieden bleibt noch, ob bei der Umwandlung des weichen Schwefels in harten der in ihm enthaltene krümliche sich in unlöslichen oder in löslichen Schwefel umwandele.

Die Annahme, dafs die Biegsamkeit und Elasticität des weichen Schwefels auf der Anwesenheit der krümlichen Modification beruhe, wird nach Magnus dadurch noch wahrscheinlicher, dafs auch sehr kleine Mengen anderer Beimischungen das Verhalten des Schwefels in ähnlicher Weise ändern. Ist nämlich der Schwefel durch eine der oben erwähnten Substanzen intensiv roth oder braun gefärbt (wozu nur 0,0003 seines Gewichtes von Paraffin erforderlich sind)

und man kühlt ihn nach dem Erhitzen auf 300° plötzlich durch Ausgiefsen in kaltes Wasser oder auf eine kalte Platte ab, so bleibt er während längerer Zeit weich, schmierig, zusammenknetbar und fadenziehend. Bei einer so geringen Beimischung verhält sich der Schwefel auch im flüssigen Zustande anders als reiner, sofern er in höherer Temperatur viel weniger dickflüssig wird als der letztere.

Magnus unterscheidet hiernach folgende allotropische Zustände des Schwefels: 1) Prismatischen (monoklinometrischen) Schwefel; 2) octaëdrischen (rhombischen) Schwefel (diese beiden Modificationen sind in Schwefelkohlenstoff löslich); 3) unlöslichen Schwefel; 4) krümlichen Schwefel, der bei seiner Entstehung in Schwefelkohlenstoff löslich, einmal ausgeschieden aber darin unlöslich ist und früher von ihm als löslicher und unlöslicher rother Schwefel beschrieben wurde (wenn nämlich der Schwefel auch nur die geringste Menge färbender Substanz enthält, bleibt diese stets bei dem krümlichen Schwefel); 5) schwarzen Schwefel, der, da er durch Beimischung fremder Substanzen entstehe, zwar nicht als ein allotropischer Zustand, wohl aber als eine besondere Modification des Schwefels zu betrachten sei, weil er sich nicht durch die Farbe allein, sondern auch durch andere Eigenschaften von den verschiedenen Zuständen des Schwefels unterscheide.

Ueber Zweifach-Schwefelwismuth und Dreifach-Jodwismuth; nach *R. Schneider*.

Bezüglich der *Darstellung des Zweifach-Schwefelwismuths auf nassem Wege* *) theilt Schneider Folgendes mit. Er

*) Pogg. Ann. XCVII, 480.

hatte schon früher *) gefunden, dafs durch Mischung der stark verdünnten Lösungen von weinsaurem Wismuthoxyd-Kali und weinsaurem Zinnoxydul-Kali (nach einfachen Aequivalenten) intensiv braune Flüssigkeiten entstehen, in denen durch Zusatz verschiedener Salze oder auch stark verdünnter Schwefelsäure Niederschläge hervorgebracht werden, die als wesentliche Bestandtheile Wismuthoxydul, Zinnsäure und Weinsäure enthalten. Wird der auf diese Weise durch verdünnte Schwefelsäure erzeugte Niederschlag in verschlossenen Gefäfsen (durch Decantiren) ausgewaschen, dann in luftfreiem Wasser vertheilt und ein Strom von luftfreiem Schwefelwasserstoff (in geringem Ueberschufs) eingeleitet, so wird der Niederschlag unter vollständiger Ausscheidung der Weinsäure und etwas dunklerer Färbung zu BiS_2, SnS_2. Diese Verbindung kann nun, ohne Veränderung zu erleiden, bei Luftzutritt filtrirt, ausgewaschen und getrocknet werden; dabei schrumpft sie zu harten spröden Stückchen zusammen, die ein dunkelbraunes Pulver geben. In dem, in einer Kohlensäureatmosphäre scharf getrockneten Präparat wurden gefunden :

		berechnet nach BiS_2, SnS_2
Wismuth	61,88	63,00
Zinn	17,40	17,61
Schwefel	18,85	19,39
	98,13	100,00

Es ist sehr schwierig, dieser Verbindung, etwa durch Digeriren mit Kali oder Schwefelkalium, das Schwefelzinn vollständig zu entziehen und das Zweifach-Schwefelwismuth abzuscheiden. Besser gelingt die Darstellung des letzteren auf folgende Weise.

*) Diese Annalen LXXXVIII, 262.

8 Grm. weinsaures Wismuthoxyd werden in der nöthigen Menge Aetzkali gelöst und die Lösung in einem verschliefsbaren Gefäfse mit luftfreiem Wasser bis zu etwa 1500 CC. verdünnt, dann unter Umschütteln eine kalische Lösung von 2 Grm. krystallisirtem Zinnchlorür zugefügt und durch die, in Folge der Bildung von Wismuthoxydul dunkelbraune Flüssigkeit luftfreies Schwefelwasserstoffgas bis zur Entfärbung geleitet. Es fällt hierbei nur Schwefelwismuth nieder, während das Zinn in der kalihaltigen Flüssigkeit gelöst bleibt. Der entstandene schwarze Niederschlag wird durch Decantiren zuerst mit heifsem kalihaltigem, dann mit reinem Wasser gewaschen, filtrirt und im Wasserbade getrocknet. Er scheint in diesem Zustande ein Hydrat des Zweifach-Schwefelwismuths, $BiS_2 + 2HO$, zu sein :

	gefunden	berechnet
Wismuth	79,73	80,62
Schwefel	12,25	12,40
Wasser	—	6,98

Das getrocknete Zweifach-Schwefelwismuth ist ein schwarzes glanzloses Pulver, das aber bei dem Drücken mit glatten Gegenständen fast metallglänzende Blättchen bildet. Durch erwärmte Salzsäure wird es in der Art zersetzt, dafs sich Schwefelwasserstoff entwickelt, Wismuthchlorid sich löst und metallisches Wismuth als graue, schwammige Masse sich abscheidet, welches letztere sich bei längerem Kochen und Luftzutritt auch allmälig löst. In einer Kohlensäureatmosphäre erhitzt verträgt das Zweifach-Schwefelwismuth, ohne Schwefel abzugeben, eine höhere Temperatur als der Wismuthglanz; bei seiner Schmelztemperatur scheint es aber zu Dreifach-Schwefelwismuth und Wismuth zerlegt zu werden, sofern es nach dem Schmelzen bei Behandlung mit Salzsäure metallisches Wismuth in glänzenden Krystallfragmenten hinterläfst.

Weitere Angaben Schneider's betreffen die *Darstellung*

des Dreifach-Jodwismuths auf trockenem Wege *). Diese gelingt leicht und sicher durch Erhitzen eines innigen Gemenges von 1 Aeq. (32 Th.) Dreifach-Schwefelwismuth und 3 Aeq. (47,5 Th.) Jod in einem geräumigen, lose bedeckten Glaskolben. Die Masse schmilzt beim Erwärmen ziemlich leicht unter Verlust von etwas Jod, und kommt bei höherer Temperatur in's Sieden unter Ausstofsung rothbrauner Dämpfe, die sich in den oberen kälteren Theilen des Kolbens zu glänzenden Krystallblättern von Jodwismuth verdichten. Das Jod scheint hierbei einfach an die Stelle des Schwefels zu treten; wird das Gemenge in einer Kohlensäureatmosphäre langsam erhitzt, so sieht man den Schwefel vor dem Jodwismuth sublimiren; wird bei Zutritt der atmosphärischen Luft rascher erhitzt, so geht der Schwefel gröfstentheils in schweflige Säure über und nur ein kleiner Theil desselben scheint zu Jodschwefel zu werden. Nach beendigter Sublimation findet sich gewöhnlich eine geringe Menge eines grauen, spröden, im Bruche krystallinisch-strahligen Rückstandes, welcher neben viel Schwefelwismuth wenig Jod enthält, und dessen Entstehung davon herrührt, dafs sich im Anfange des Erhitzens ein kleiner Theil des Jods im freien Zustande verflüchtigt.

Das erhaltene Sublimat läfst sich durch kurzes Erhitzen im Wasserbade von etwa anhaftendem Jod vollständig befreien und ist dann reines Dreifach-Jodwismuth :

	gefunden	berechnet
Wismuth	35,68	35,35
Jod	64,56	64,65
	100,24	100,00.

Das auf trockenem Wege erhaltene Jodwismuth bildet schöne grofse (bis zu einem Centimeter Durchmesser habende) dünne,

*) Pogg. Ann. XCIX, 470.

schwarzgraue (mit einem Stich in's Braune), sehr lebhaft glänzende Krystallblätter, hexagonale Tafeln. An der Luft erhitzt verflüchtigt es sich gröfstentheils in braunen Dämpfen, unter Zurücklassung einer kleinen Menge rothbraunen basischen Jodwismuths. Von kaltem Wasser wird es nicht bemerkbar verändert, bei dem Kochen mit Wasser aber zu basischem Jodwismuth umgewandelt, während das Wasser gelb und sauer reagirend wird. Durch ätzende Alkalien wird es schon in der Kälte und schneller beim Erhitzen zersetzt, unter Abscheidung von Wismuthoxyd und jodsaurem Wismuthoxyd; ähnlich, aber langsamer, wirken kohlensaure Alkalien. Durch Schwefelalkalimetalle wird es rasch unter Ausscheidung von Schwefelwismuth zersetzt. Durch Salzsäure wird es unter brauner Färbung ohne bemerkbare Zersetzung gelöst, durch Salpetersäure unter Ausscheidung von Jod zersetzt.

Ueber die Einwirkung der Chlor- und Bromverbindungen des Phosphors auf das Glycerin; nach *Berthelot* und *Luca*.

Berthelot und Luca*) haben, im Anschlufs an die Untersuchungen des ersteren über die aus Chlorwasserstoff und Glycerin sich bildenden Verbindungen **) und die Ver-

---

*) Ann. ch. phys. [3] XLVIII, 304.

**) Diese Annalen LXXXVIII, 311 f. und XCII, 302 f. Die hier beschriebenen Verbindungen sind das *Monochlorhydrin* $C_6H_7ClO_4$ und das *Dichlorhydrin* $C_6H_6Cl_2O_2$. Aufserdem beschrieb Berthelot noch (Ann. ch. phys. [3] XLI, 299) unter der Beichnung *Epichlorhydrin* eine Verbindung $C_6H_5ClO_2$, welche durch 72stündiges Erhitzen von

suche über die Einwirkung von Jodphosphor auf Glycerin *), die Einwirkung der Chlor- und Bromverbindungen des Phosphors auf Glycerin untersucht.

Einwirkung der Chlorverbindungen des Phosphors auf Glycerin. — Die Einwirkung der Chlorverbindungen des Phosphors ist der der Salzsäure ähnlich; die hauptsächlichsten Einwirkungsproducte sind die schon früher beschriebenen Verbindungen: Dichlorhydrin $C_6H_6Cl_2O_2$, Monochlorhydrin $C_6H_7ClO_4$ und Epichlorhydrin $C_6H_5ClO_2$. Die Darstellung und die Reinigung dieser Verbindungen werden in ähnlicher Weise vorgenommen, wie es für die entsprechenden Bromverbindungen in dem Folgenden angegeben ist. Es ist nöthig, die Einwirkung bei Gegenwart eines grofsen Ueberschusses von Glycerin vor sich gehen zu lassen; die Ausbeute an den genannten drei Verbindungen ist nicht sehr erheblich.

Einwirkung der Bromverbindungen des Phosphors auf Glycerin. — Die zwei Bromverbindungen des Phosphors wirken auf Glycerin in derselben Weise ein; es bilden sich verschiedene Bromhydrine, nach der allgemeinen Formel

$$n\,C_6H_8O_6 + m\,HBr - p\,H_2O_2.$$

Unter den Einwirkungsproducten liefsen sich im reineren Zustande darstellen :

Monobromhydrin $C_6H_7BrO_4 = C_6H_8O_6 + HBr - 2\,HO$;
Epibromhydrin $C_6H_5BrO_2 = C_6H_8O_6 + HBr - 4\,HO$;
Dibromhydrin $C_6H_6Br_2O_2 = C_6H_8O_6 + 2\,HBr - 4\,HO$;
Hemibromhydrin $C_{12}H_{11}BrO_6 = 2\,C_6H_8O_6 + HBr - 8\,HO$?
Eine Verbindung $C_{36}H_{27}BrO_{14} = 6\,C_6H_8O_6 + HBr - 22\,HO$;

Dichlorhydrin mit überschüssigem salzsaurem Gas in einem zugeschmolzenen Kolben auf 100°, Sättigen der Säure mit Kali und Destilliren, oder auch durch Auflösen von Dichlorhydrin in dem 15- bis 20fachen Gewicht rauchender Salzsäure, 15stündiges Erhitzen der Lösung auf 100°, Neutralisiren mit Kalk und Destilliren erhalten wird, und ein farbloses, bei 120 bis 130° siedendes Oel von 1,2 bis 1,3 spec. Gew. darstellt.

*) Diese Annalen XCII, 306.

Verschiedene flüchtige Flüssigkeiten, die im luftverdünnten Raume bei 200° und darüber übergehen und Bromhydrin zu sein scheinen;
Eine zwischen 65 und 67° übergehende Bromverbindung;
Acroleïn $C_6H_4O_2$;
Eine Verbindung $C_{12}H_9Br_2P = 2\,C_6H_5BrO_2 + PH_3 - 4\,HO$.

Ferner wurden erhalten:
Tribromhydrin $C_6H_5Br_3 = C_6H_8O_6 + 3\,HBr - 6\,HO$;
Eine Verbindung $C_{12}H_{12}BrNO_4 = 2\,C_6H_6Br_2O_2 + NH_3 - 3\,HBr$;
Glyceramin $C_6H_9NO_4 = C_6H_8O_6 + NH_3 - 2\,HO$.

Zur Darstellung und Trennung der verschiedenen Substanzen befolgen Berthelot und Luca folgendes Verfahren.

In einen Kolben bringt man 500 Grm. Glycerin und fügt allmälig 500 bis 600 Grm. flüssigen Bromphosphor hinzu; bei jedem Zusatz von Bromphosphor findet Wärmeentwickelung statt und mufs man den Kolben abkühlen. Die Mischung wird während 24 Stunden stehen gelassen, dann in eine tubulirte Retorte gebracht und vorsichtig destillirt, bis der Rückstand sich aufzublähen und zu verkohlen anfängt. Das Destillat fängt man in einer gut abgekühlten Vorlage auf, die mit einem Kalilösung enthaltenden Gefäfse communicirt; die Destillation mufs im Freien oder unter einem gut ziehenden Schornstein vorgenommen werden, der Acroleïndämpfe wegen, und dieselbe Vorsicht ist während der weiteren Operationen zur Trennung der einzelnen Producte nothwendig. Nach beendeter Destillation enthält die Vorlage eine obere wässerige und eine untere sehr dichte und in Wasser unlösliche Schichte; durch Erwärmen der Vorlage im Wasserbade läfst sich etwas Acroleïn austreiben.

Dem von Acroleïn befreiten oder dasselbe noch enthaltenden Inhalt der Vorlage setzt man nun allmälig Kalkhydrat oder Kali bis zur Uebersättigung der Säure und Zerstörung des Acroleïns zu, und trennt die wässerige Schichte von der unteren. Die wässerige Schichte wird mit Aether behandelt, und die filtrirte ätherische Lösung rasch abgedampft, wo ein Rückstand *A* bleibt. Die untere, in Wasser unlösliche Schichte wird wäh-

rend einiger Stunden mit Kalistücken behandelt; sie ist in dem Folgenden mit *B* bezeichnet.

Der Rückstand in der Retorte wird in Wasser vertheilt, mit kohlensaurem Kali übersättigt, und mit Aether wiederholt geschüttelt; die ätherischen Auszüge werden filtrirt und der Aether im Wasserbade abgedampft; der zuletzt auf 100° erhitzte Rückstand ist mit *C* bezeichnet.

A besteht hauptsächlich aus den flüchtigsten Substanzen und Epibromhydrin. *B* besteht hauptsächlich aus Epibromhydrin und Dibromhydrin und enthält auch etwas Hemibromhydrin. *C* ist ein Gemenge von Dibromhydrin, Monobromhydrin und verschiedenen anderen Substanzen.

Diese verschiedenen Producte werden der fractionirten Destillation unterworfen, die bei den verschiedenen Temperaturen übergegangenen Portionen wiederholt fractionirt destillirt, und die bei denselben Temperaturen übergehenden vereinigt und abermals destillirt. Es lassen sich so mehrere Substanzen von nahezu constantem Siedepunkt trennen. Das, was bei den gewöhnlichen Destillationen bei 240° noch nicht übergeht, wird im luftverdünnten Raume (unter etwa 0,01 Meter Quecksilberdruck) destillirt, da es bei den zu seiner Destillation unter dem gewöhnlichen Luftdruck nöthigen Wärmegraden zersetzt würde; im luftverdünnten Raume destilliren bei 120 bis 160° hauptsächlich Dibromhydrin, bei 160 bis 200° die Verbindung $C_{12}H_9Br_2P$ und Monobromhydrin, bei 200 bis 220° syrupartige, nicht gut zu trennende Substanzen über; im Rückstande bleiben alsdann ein dicker Syrup und eine schwarze krystallinische Substanz, die Verbindung $C_{36}H_{27}BrO_{14}$. Die im luftverdünnten Raume übergegangenen verschiedenen Portionen werden in derselben Weise wiederholten fractionirten Destillationen unterworfen.

Die auf diese Weise annähernd rein erhaltenen Verbindungen sind:

Monobromhydrin $C_6H_7BrO_4 = C_6H_8O_6 + HBr - 2HO$. Es ist dieses das bei den Destillationen im luftverdünnten Raume gegen 180° Uebergehende, eine neutrale, ölartige, im Aether lösliche, scharf und aromatisch schmeckende Substanz, die nicht ganz rein erhalten wurde. Analyse I wurde mit 2mal, II mit 3mal im luftverdünnten Raume destillirter Substanz angestellt :

	Gefunden		
	I.	II.	Berechnet
Kohlenstoff	22,0	—	23,2
Wasserstoff	3,6	—	4,5
Brom	50,5	51,3	51,6

Geradezu erhitzt zersetzt es sich unter Ausstofsung eines unangenehmen Geruchs. Bei 112stündiger Einwirkung von wässerigem Kali in verschlossenen Gefäfsen bei 100° zersetzt es sich unter Bildung von Bromkalium und Glycerin.

Epibromhydrin $C_6H_5BrO_2 = C_6H_8O_6 + HBr - 4HO$ bildet sich bei Einwirkung der Bromverbindungen des Phosphors auf Glycerin in grofser Menge; es ist eine bei 138° siedende, neutrale, leicht bewegliche, ätherisch riechende und durchdringend schmeckende Flüssigkeit von 1,615 spec. Gew. bei 14°. Die einer Condensation auf 4 Volume entsprechende Dampfdichte wäre 4,66; die für 178° (eine dem Siedepunkt wohl noch zu nahe liegende Temperatur) gefundene war 5,78. Die Analysen für Monobromhydrin von verschiedenen Darstellungen ergaben :

	Gefunden		
	I.	II.	Berechnet
Kohlenstoff	—	25,8	26,3
Wasserstoff	—	3,3	3,7
Brom	58,4	57,8	58,4

Das Epibromhydrin ist mit dem Brompropionyl isomer. Bei 112stündigem Erhitzen mit wässerigem Kali auf 100° giebt es Bromkalium und Glycerin; mit feuchtem Silberoxyd

giebt es bei 100° ziemlich bald Bromsilber und Glycerin. Mit Phosphorsuperbromid behandelt giebt es dieselben Producte wie das Dibromhydrin (vgl. S. 76), während zugleich ein Theil zersetzt wird, unter Bildung einer schwarzen Substanz und Entwickelung eines Gemenges von Kohlenoxyd-, Kohlensäure-, Wasserstoff- und Propylengas.

Dibromhydrin $C_6H_6Br_2O_2 = C_6H_8O_6 + 2\,HBr - 4\,HO$ ist das bei Einwirkung der Bromverbindungen des Phosphors auf Glycerin sich in reichlichster Menge bildende Product. Es ist eine neutrale, in Aether lösliche, ätherisch riechende, bei 219° siedende Flüssigkeit von 2,11 spec. Gew. bei 18°, welche bei längerer Einwirkung von wässerigem Kali in erhöhter Temperatur sich, wie die vorhergehenden Verbindungen, zu Bromkalium und Glycerin zersetzt. Die Zusammensetzung ist

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	16,7	16,5
Wasserstoff	2,7	2,7
Brom	73,4	73,4

In geringerer Menge, als die drei eben besprochenen Verbindungen, finden sich unter den Producten der Einwirkung des Bromphosphors auf Glycerin noch mehrere andere Substanzen. Dahin gehört eine bei 65 bis 67° siedende, durchdringend und dem Allyläther ähnlich riechende, schwere, neutrale, in Aether lösliche, in Wasser wenig oder gar nicht lösliche Flüssigkeit, die 32,9 pC. Kohlenstoff, 5,4 Wasserstoff und 51,1 Brom ergab. Ferner eine unter 200° übergehende neutrale, in Aether lösliche, gegen wässeriges Kali wie die im Vorstehenden besprochenen Bromhydrine sich verhaltende Flüssigkeit, die von Berthelot und Luca als $C_{12}H_9BrO_4 = 2\,C_6H_8O_6 + HBr - 8\,HO$ betrachtet und als *Hemibromhydrin* bezeichnet wird. Ferner ein krystallinischer weifser Körper, welcher fast bei derselben Temperatur wie das Mono-

bromhydrin übergeht, öfters aus den bei 240° noch nicht sich verflüchtigenden Portionen auskrystallisirt, und durch Umkrystallisiren aus siedendem Aether gereinigt glänzende weifse prismatische Krystalle bildet, die ohne Zersetzung verflüchtigt werden können, in Aether nur wenig löslich sind, durch wässeriges Kali selbst bei längerer Einwirkung bei 100° nicht bemerkbar zersetzt werden; die Zusammensetzung dieser Krystalle (I. Analyse nicht destillirter, II. Analyse destillirter Substanz) entspricht der Formel $C_{12}H_9Br_2P$ und die Bildung derselben wird als auf secundären Zersetzungen (vgl. S. 69) beruhend betrachtet.

	gefunden		
	I.	II.	berechnet
Kohlenstoff	25,6	26,6	26,5
Wasserstoff	3,4	3,1	3,3
Brom	58,8	59,1	58,8
Phosphor	—	10,5	11,4.

Nach dem Monobromhydrin gehen in dem luftverdünnten Raume gegen 200° und bei höherer Temperatur verschiedene flüssige und syrupdicke Substanzen über, die in Aether löslich sind und viel Brom enthalten. Dieselben liefsen sich nicht von einander trennen, werden indessen von Berthelot und Luca als Bromhydrine von der allgemeinen Formel $nC_6H_8 + mHO + pHBr$ betrachtet. — Der Rückstand in der Retorte besteht aus einer, mit einer syrupartigen Flüssigkeit getränkten schwarzen krystallinischen Substanz, und durch Waschen desselben mit kaltem Aether wird die letztere reiner erhalten. Diese schwarze krystallinische Substanz ist nicht flüchtig und in siedendem Aether nur wenig löslich; Berthelot und Luca betrachten sie als $C_{36}H_{21}BrO_{14} = 6 C_6H_8O_6 + HBr - 22 HO$ und bezeichnen sie als *Bromhydrine hexaglycérique*.

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	50,0	49,7
Wasserstoff	6,5	6,2
Brom	18,6	18,4.

Einwirkung von Ammoniak, von Zinn und von Phosphorsuperbromid auf Dibromhydrin.

Leitet man Ammoniakgas in reines Dibromhydrin, so bildet sich sofort eine krystallinische Ausscheidung; bald tritt Erwärmung und Färbung der Masse ein und diese wird zu einem Gemenge von Bromammonium und einer in Wasser, Aether, Alkohol und Essigsäurehydrat unlöslichen Substanz. Nach dem Ausziehen der Masse mit den drei ersteren Lösungsmitteln erhält man einen mehr oder weniger gefärbten amorphen Körper $C_{12}H_{12}BrNO_4$, welchen sich Berthelot u. Luca als nach der Gleichung :

$$2\ C_6H_6Br_2O_2 + 4\ NH_3 = C_{12}H_{12}BrNO_4 + 3\ NH_4Br$$

entstanden denken.

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	33,5	34,3
Wasserstoff	5,9	5,7
Stickstoff	7,4	6,7
Brom	38,5	38,1.

Bei dem Erhitzen verkohlt dieser Körper unter Ausstoſsung des Geruchs nach verbranntem Horn; bei starkem Erhitzen mit Kali entwickelt er Ammoniak; bei Behandlung mit heiſser Salpetersäure wird er zu einer gelben Substanz. — Die Bildung dieses Körpers scheint für die Einwirkung von Ammoniak auf Dibromhydrin nicht wesentlich zu sein; leitet man Ammoniakgas in eine Lösung von Dibromhydrin in wasserfreiem Alkohol, so bilden sich Bromammonium und das bromwasserstoffsaure Salz einer neuen Base, des *Glyceramins* $C_6H_9NO_4 = C_6H_8O_6 + NH_3 - 2\ HO$:

$$C_6H_6Br_2O_2 + 2\ NH_3 = C_6H_9NO_4,\ HBr + NH_4Br.$$

Das Glyceramin ist flüssig, leichtlöslich in Wasser und in Aether; es wird der wässerigen Lösung nicht durch Aether entzogen, aber bei der Zersetzung seines bromwasserstoffsauren Salzes durch eine höchst concentrirte Kalilösung scheidet es sich als ölige Schichte ab, die sich auf Zusatz von etwas Wasser alsbald auflöst. Das salzsaure Salz zieht die Feuchtigkeit der Luft an, löst sich nur langsam in wasserfreiem Alkohol, schwärzt sich bei dem Erhitzen und zersetzt sich unter Ausstofsung des Geruchs nach gebranntem Horn. Das salzsaure Salz wurde dargestellt durch Einleiten von Ammoniakgas in die alkoholische Lösung von Dibromhydrin, Lösen des Products in Alkohol, Filtriren der Flüssigkeit und Abdampfen im Wasserbad, Waschen des Abdampfrückstands mit Aether, wiederholtes Behandeln des hierbei ungelöst Bleibenden (welchem der in verdünnter Salzsäure lösliche Theil des Abdampfrückstands des zum Auswaschen gebrauchten Aethers zugefügt wurde) mit rauchender Salzsäure und Abdampfen im Wasserbad, um das bromwasserstoffsaure Salz in chlorwasserstoffsaures überzuführen, Digeriren des letzteren mit wasserfreiem Alkohol, in welchem es sich nur langsam löst, Abfiltriren vom ungelöst bleibenden Chlorammonium, Abdampfen der alkoholischen Lösung zur Trockne, abermaliges Lösen in Alkohol, Zusatz von Platinchlorid, wo sofort und in der ersten Zeit des Verdunstens (bei gewöhnlicher Temperatur im leeren Raume) sich Platinsalmiak ausscheidet, und nachherigen Zusatz einer Mischung von wasserfreiem Alkohol und Aether zu der hinreichend concentrirten Flüssigkeit, wo sich das Doppelsalz von Platinchlorid und salzsaurem Glyceramin in kleinen orangefarbenen Körnern von der Zusammensetzung $C_6H_9NO_4$, HCl + $PtCl_2$ ausscheidet :

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	13,0	12,2
Wasserstoff	2,9	3,3
Stickstoff	4,6	4,7
Platin	32,9	33,3.

Das Doppelsalz sintert bei dem Erhitzen zusammen und zersetzt sich später unter beträchtlichem Aufblähen; es bleibt ein Gemenge von Platin und Kohle, welche letztere dann plötzlich verbrennt. — Aus den Mutterlaugen dieses Doppelsalzes scheidet sich nach Concentrirung zu Syrupconsistenz auf Zusatz einer Mischung von Aether und wasserfreiem Weingeist ein anderes, kohlenstoffreicheres Doppelsalz aus, das aber eine zähe Masse bildet und sich nicht im reineren Zustande erhalten liefs. — Auch das Monochlorhydrin giebt bei Einwirkung von Ammoniak Glyceramin, doch nur in geringer Menge.

Wird das Dibromhydrin mit metallischem Zinn auf 140° erhitzt, so zersetzt es sich unter Bildung von Bromzinn und einer eigenthümlichen, in Wasser unlöslichen, in Aether löslichen, Zinn enthaltenden Verbindung, die sich nicht genauer untersuchen liefs.

Wird eine Mischung von Dibromhydrin oder Epibromhydrin und Phosphorsuperbromid der Destillation unterworfen, und das Product mit Wasser behandelt und dann destillirt, so geht bei 175 bis 180° Tribromhydrin $C_6H_5Br_3$, gegen 210° eine Verbindung $C_6H_7Br_3O_2$ über. — Das *Tribromhydrin* ist eine schwere, gegen 180° flüchtige Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_6H_5Br_3 = C_6H_8O_6 + 3\ HBr - 6\ HO$:

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	11,0	12,8
Wasserstoff	2,1	1,8
Brom	86,2	85,4.

Es raucht an der Luft schwach, wird durch Wasser allmälig zersetzt, durch feuchtes Silberoxyd bei 100° unter Wiederbildung von Glycerin zerlegt. — Die Verbindung $C_6H_7Br_3O_2$, welche als ein Hydrat des Tribromhydrins, $C_6H_5Br_3 + 2 HO$, oder als eine Bromwasserstoffverbindung des Dibromhydrins, $C_6H_6Br_2O_2 + HBr$, betrachtet werden kann, wird durch feuchtes Silberoxyd bei 100° in derselben Weise zersetzt; sie ergab :

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	12,2	12,0
Wasserstoff	2,7	2,3
Brom	79,0	80,1.

Ueber die Homogenität der Lösungen;

von Dr. *Adolf Lieben.*

Die Lösungen, insoferne sie auf der gegenseitigen Einwirkung der Moleküle beruhen, sind von jeher der Gegenstand zahlreicher Discussionen gewesen, indem es zweifelhaft war, ob man dieselben als durch die chemische Verwandtschaft oder durch andere zwischen den kleinsten Theilchen thätige Kräfte bedingt betrachten sollte. Die meisten Chemiker neigen wohl gegenwärtig zu der ersteren Ansicht hin und stellen sich demnach vor, dafs die Atome des gelösten Körpers mit denen des Lösungsmittels durch eine, wenn auch geringe Verwandtschaft verbunden sind, nur dafs, eben weil die Verbindung eine lose ist, schon geringe Einwirkungen hinreichen, um die Bestandtheile mit ihren eigenthümlichen Eigenschaften wieder daraus abzuscheiden. Nach der zweiten Anschauungsweise hätte man sich die Theilchen des einen Körpers zwischen denen des anderen vertheilt zu denken,

so dafs zwischen einer Salzlösung und einer Suspension nur ein gradueller Unterschied bestände.

Sowohl in Beziehung auf diese Frage als auch auf viele andere Erscheinungen, die damit im Zusammenhange stehen, ist die Untersuchung interessant, ob den Lösungen eine an allen Stellen gleiche Zusammensetzung zukommt, oder ob sie, auch wenn sie ursprünglich ganz homogen sind, sich selbst überlassen nach einiger Zeit eine verschiedene Concentration in verschiedenen Schichten annehmen. Die nachstehende, auf Prof. Bunsen's Aufforderung und mit dessen gütiger Unterstützung ausgeführte Arbeit ist, wie ich hoffe, geeignet, zur richtigen Erkenntnifs dieser Sache etwas beizutragen. Sie behandelt die Lösung eines festen und die eines gasförmigen Körpers.

Lösung eines festen Körpers.

Wenn man ermitteln will, ob die Flüssigkeit, die man beim Lösen eines Salzes in Wasser erhält, auch nach Verlauf einiger Zeit eine in allen Theilen gleiche Concentration bewahrt, so ist es zur Erhaltung eines fehlerfreien Resultates nothwendig, gewisse Bedingungen zu erfüllen, welche ich daher hier kurz darlegen will.

1. Die ursprünglich angewendete Lösung mufs vollkommen homogen sein.

2. Sie mufs längere Zeit hindurch in der Weise sich selbst überlassen werden, dafs dabei ihre einzelnen Schichten unter ganz gleichen äufseren Einflüssen stehen, und demnach in der Art der Aufbewahrung kein Grund zu einer relativen Aenderung in deren Gehalte liegen kann.

3. Sowohl während der Aufbewahrung der Lösung, als insbesondere bei den zur schliefslichen Untersuchung ihrer Concentration in verschiedenen Höhen nöthigen Operationen, mufs die Vermischung der einzelnen Flüssigkeitsschichten so viel als möglich vermieden werden.

Ehe ich nun zu der von mir selbst angestellten Untersuchung übergehe, liegt mir noch ob, die Versuche, welche zu demselben Zwecke theils schon vor längerer, theils auch erst vor kurzer Zeit angestellt worden sind, einer näheren Betrachtung zu unterwerfen.

Beudant*) gelangte, gestützt auf einige eigene Versuche, wobei sich in verdünnten Salzlösungen Krystalle am Boden des Gefäfses ausgeschieden hatten, zu dem Schlusse, dafs in ruhig aufbewahrten Lösungen die Salztheilchen allmälig zu Boden sinken und die Concentration der unteren Schichten vergröfsern, während die der oberen dadurch abnimmt. Gay-Lussac**) zeigte hingegen, wie sich die Beobachtungen Beudant's aus einer anderen Ursache erklären lassen, und fügte neue Versuche zu den schon früher von ihm in dieser Beziehung angestellten hinzu, welche ihm die permanente Homogenität der Lösungen aufser Zweifel setzten. Er schlofs nämlich sowohl gesättigte als auch stark verdünnte Lösungen von Kochsalz und Salpeter in Glasröhren von zwei Meter Länge ein und liefs dieselben in dem Keller der Pariser Sternwarte ein halbes Jahr lang in verticaler Stellung stehen. Durch besonderes Eindampfen des oberen und des unteren Theiles jener Lösungen überzeugte er sich hierauf von ihrem vollkommen gleichen Salzgehalte. Die Zahlenresultate finde ich in dem betreffenden Aufsatze nicht angegeben.

Das Interesse, das sich an den Gegenstand der Untersuchung knüpft, schien nicht zu gestatten, die Frage als durch die vorstehenden Versuche endgültig gelöst anzusehen, und so wurde denn gerade in jüngster Zeit die Aufmerksam-

*) Ann. de Chim. et de Phys. VIII, 15.

**) Ann. de Chim. et de Phys. XI, 306.

keit den Chemiker wieder auf diesen Gegenstand hingelenkt. Bischof*) stellte nämlich die der eben erwähnten entgegengesetzte Behauptung auf und stützte dieselbe hauptsächlich auf einige von ihm selbst angestellte Versuche, aus denen ihm dieses Resultat hervorzugehen schien. In eine 8½ Fuſs lange mit Wasser gefüllte Röhre lieſs Bischof eine gesättigte Kochsalzlösung flieſsen und fand, nachdem anfangs der Salzgehalt der Flüssigkeitssäule an ihrem oberen Ende gröſser gewesen war, nach 5 Tagen die gröſsere Concentration in den unteren Schichten. Es ist klar, daſs hier eine andere Erscheinung eingetreten war, als die, um deren Ermittelung es sich eigentlich handelte. Die concentrirtere, specifisch schwerere Lösung war in der leichteren Flüssigkeit allmälig hinabgesunken, eine Erscheinung, die bekanntlich auch in den Auslaugekammern der Salzbergwerke stattfindet und wodurch die Decke derselben stets mehr angegriffen wird als der Boden. Ich glaube, daſs auch Bischof aus diesem Versuche keine Schlüsse für die in Frage stehende Thatsache zieht, er legt vielmehr am meisten Gewicht auf den folgenden Versuch, welcher ihm seine Behauptung mit Sicherheit zu beweisen scheint. Er füllte eine 19½ Fuſs hohe Bleiröhre mit Wasser und brachte oben in derselben ein mit Leinwand verschlossenes Gefäſs mit Kochsalz an. Nachdem dieses vollständig aufgelöst war, fand er einen übereinstimmenden Salzgehalt am unteren und oberen Ende der Röhre; nach Verlauf von 8 Monaten war derselbe unten gröſser, als in den oberen Schichten. In der That ist aber dieser Versuch nichts Anderes, als die Wiederholung des ersten in einem gröſseren Maſsstabe. Am Anfange bildete sich oben eine concentrirtere Lösung, die langsam hinabsank, ohne sich vollständig mit dem in der Röhre enthal-

---

*) Bischof's Lehrbuch d. chem. u. phys. Geologie, II. Bd., S. 1712.

tenen Wasser zu einer homogenen Lösung zu vermischen. Hätte Bischof bei dem ersten Versuche, wo zuerst die oberen, dann die unteren Schichten reicher an Salz waren, deren Gehalt in einem zwischenliegenden Zeitpunkte untersucht, so hätte er wohl auch gleiche Zahlen dafür finden können; diefs allein ist aber noch keine sichere Bürgschaft für die vollkommene Homogenität der Lösung. Offenbar ist hier bei der Untersuchung der Frage, ob in einer ruhig stehenden homogenen Lösung ein Niedersinken der Salztheilchen durch Einwirkung der Schwere stattfindet, noch ein Element hineingezogen, nämlich die Zeit, welche zur vollständigen Vermischung zweier Flüssigkeiten von verschiedenem specifischem Gewichte nothwendig ist, und dadurch werden diese Versuche ganz ungeeignet, um Schlüsse für die eigentlich zu ermittelnde Thatsache darauf zu gründen. Der einzige Versuch, den Bischof mit einer gleichartigen Salzlösung angestellt hat, wo er eine solche in jener langen Bleiröhre ruhig stehen liefs, gab das Resultat, dafs nach drei Wochen zwischen dem Salzgehalte am oberen und unteren Ende der Röhre kein Unterschied bemerklich war.

Ein im Salzbergwerke zu Dürrenberg angestellter Versuch *), wo eine Kochsalzlösung in einem langen eisernen Rohre 8 Monate lang stehen gelassen und dann ihre Concentration in verschiedenen Höhen untersucht wurde, zeigte einen von oben nach unten sehr beträchtlich zunehmenden Salzgehalt, doch da bei eben diesem Versuche zugleich $\frac{2}{3}$ der Flüssigkeit auf eine räthselhafte Weise verloren gegangen sind, so erscheint die Sorgfalt, mit welcher derselbe angestellt war, etwas zweifelhaft, und möchte es nicht gestattet sein, dem Resultate bedeutenden Werth beizulegen.

*) Bischof's Lehrbuch d. chem. u. phys. Geologie, I. Bd., S. 212.

Es ist hier auch der Ort, einer Notiz von Debus*) zu erwähnen, worin er mittheilt, dafs eine Baryt-Kalklösung, die er in einer vertical stehenden Röhre aufbewahrt hatte, schon nach 6 Tagen sich in der Weise geändert hatte, dafs das Verhältnifs von Kalk zu Baryt im obersten und untersten Theile des Rohres ein anderes geworden war; reines Barytwasser zeigte unter denselben Umständen keinen Unterschied in seinem Gehalte. Bei jenem Versuche befanden sich aber die einzelnen Partieen der Flüssigkeit nicht unter völlig gleichen äufseren Verhältnissen, indem die Röhre unten durch einen Kork verschlossen war, was bei derlei Untersuchungen einen störenden Einflufs ausüben kann. Uebrigens ist diese Erscheinung eine complicirtere, als die, um deren Feststellung es sich hier handelt, auch will Debus selbst nochmals auf diesen Gegenstand zurückkommen.

Ich lasse nunmehr die Darlegung meiner eigenen Untersuchung folgen.

Eine Glasröhre von mehr als zwei Meter Länge und 2 bis 3 Centimeter innerem Durchmesser, durch Aneinanderlöthen von zwei kürzeren Röhren erhalten, wurde mit einer Lösung von chemisch-reinem Kochsalz, die vorher tüchtig umgeschüttelt war, gefüllt; sie wurde nun an beiden Enden zugeschmolzen und in verticaler Stellung am 15. Januar 1856 in einem wenig betretenen Keller aufgehängt. Die Flüssigkeit war somit gegen Verdunstung geschützt, und wenn überhaupt die Salztheilchen durch Einwirkung der Schwere allmälig in die tieferen Schichten hinabsinken und dadurch die Concentration derselben vergröfsern, so konnte dieser Vorgang ungestört durch fremde Einflüsse stattfinden. Am 23. Mai 1856 wurde die Röhre geöffnet und ihr in ruhigem Strahl ausfliefsender Inhalt in fünf zuvor aus-

---

*) Diese Annalen LXXXV, 130.

getrockneten, mit wohlschliefsenden Glasstöpseln versehenen Flaschen aufgefangen. Bei diesem ziemlich raschem Ausfliefsen einer hohen Flüssigkeitssäule von geringem Durchmesser schieben sich die einzelnen Schichten vor einander her und es findet eine gewifs nur unbedeutende Vermischung statt; jedenfalls verdient diese Methode den Vorzug vor Anwendung eines Hebers.

Der Procentgehalt der in den Flaschen aufgefangenen Salzlösungen, welche über einander liegenden Schichten von ungefähr gleicher Länge entsprachen, wurde nun durch Bestimmung des in gewogenen Partieen enthaltenen Chlors mittelst Silberlösung ermittelt. Die Resultate der Analysen waren folgende:

	Procentgehalt an NaCl	Abweichung vom Mittel	Procentgehalt an NaCl	Abweichung vom Mittel
Unterste Schichte	14,206	+ 0,017	14,222	+ 0,033
Zweite "	14,193	+ 0,004		
Dritte "	14,165	— 0,024	14,172	— 0,017
Vierte "	14,17	— 0,019		
Oberste "	14,171	— 0,018	14,215	+ 0,026

Das Mittel aus den acht angestellten Analysen beträgt 14,189, die Differenz zwischen den zwei am meisten abweichenden Analysen erreicht nicht einmal 0,06 pC.; man kann daraus auf die vollkommen gleiche Zusammensetzung der gesondert aufgefangenen, über einander gelagerten Flüssigkeitspartieen schliefsen.

Die oben besprochenen, über denselben Gegenstand früher ausgeführten Arbeiten sind, wie mir scheint, nicht geeignet, das aus der vorstehenden Untersuchung abgeleitete Resultat zu widerlegen; man ist vielmehr zu dem Schlusse berechtigt, dafs, soweit unsere gegenwärtigen Kenntnisse reichen, in einer homogenen, ruhig stehenden Lösung ein Niedersinken der Salztheilchen aus den oberen in die unteren Schichten *nicht* stattfindet.

Lösung eines Gases.

Nicht minder interessant, aber weit weniger untersucht als das eben besprochene Verhalten der Salze in ihren Lösungen ist die Frage, ob eine Flüssigkeitssäule, welche Gas absorbirt hat, in verschiedenen Höhen gleiche Mengen davon enthält. War es in dem früheren Falle die Schwere, welche ein allmäliges Niedersinken der Salztheilchen hätte bewirken können, so ist es hier der stärkere Druck, unter dem die unteren Flüssigkeitsschichten stehen, der möglicher Weise einen gröfseren Gehalt an Gas in denselben hervorbringen kann. Es ist a priori ganz gut denkbar, dafs, indem mit dem gröfseren Drucke das Absorptionsvermögen irgend einer Flüssigkeitsschicht zunimmt, sie der nächst höher gelegenen etwas von dem in ihr enthaltenen Gase entzieht, und dafs sich demnach in einer ruhig stehenden Flüssigkeitssäule, die ursprünglich vollkommen homogen war, ein statisches Gleichgewicht in der Weise herstellt, dafs die in verschiedenen Höhen absorbirten Gasmengen dem Drucke proportional sind, unter welchem sie stehen. Wenn demnach (unter der Voraussetzung, dafs diefs wirklich der Fall wäre) der Abstand irgend einer Flüssigkeitsschicht von der Oberfläche und der auf dieser lastende Druck bekannt ist, so gestattet das Absorptionsgesetz, ihren Gasgehalt voraus zu berechnen, wenn nur der Gehalt der obersten Schichte, oder z. B. die mittlere Zusammensetzung der Flüssigkeit gegeben ist.

Prof. Bunsen hat in einer noch nicht veröffentlichten Arbeit das Verhalten einer Lösung von Schwefelwasserstoffgas in dieser Beziehung untersucht und mit Anwendung der Jodtitrirung keine Differenz in dem Gehalte der oberen und unteren Schichten gefunden. Dieses Resultat war jedoch, nach seiner Meinung, insofern noch kein vollkommen entscheidendes, als sich Schwefelwasserstoff nicht mit Genauigkeit jodometrisch titriren läfst. Es schien daher wünschens-

werth, die Untersuchung mit einem anderen Gase, das eine schärfere Bestimmung gestattet, zu wiederholen. Der Versuch, den ich zu diesem Zwecke anstellte, wurde mit schwefliger Säure, und zwar in ganz ähnlicher Weise ausgeführt, wie der früher beschriebene mit Kochsalzlösung; auch ist die Erreichung eines sicheren Resultats an dieselben Bedingungen geknüpft, die dort besprochen wurden.

Ausgekochtes Wasser wurde noch warm mit schwefliger Säure versetzt, so dafs es die zur genauen Titrirung geeignete Concentration annahm, tüchtig umgeschüttelt und noch vor dem vollständigen Erkalten in ein Glasrohr von 170 Centimeter Länge und 3 Centimeter innerem Durchmesser gefüllt. Die in feine Spitzen ausgezogene Röhre wurde nun an beiden Enden zugeschmolzen mit der Vorsicht, dafs gar keine Luft mit eingeschlossen wurde, so dafs kein Grund zu einer localen Aenderung durch Einwirkung derselben gegeben war, sondern die Lösung der schwefligen Säure an allen Stellen unter gleichen äufseren Einflüssen stand. Die Röhre wurde nun in den Keller gebracht und am 28. Januar 1856 vertical aufgehängt. Durch die Erkaltung der Flüssigkeitssäule bildete sich im oberen Theile der Röhre ein kleiner luftverdünnter Raum.

Am 19. Mai 1856 wurde die Röhre durch Abbrechen der Endspitzen geöffnet, über das obere Ende ein Caoutchoucrohr gezogen, durch dessen Oeffnen und Schliefsen der Ausflufs beliebig regulirt werden konnte, und die Flüssigkeit in sechs zuvor ausgetrockneten, mit Glasstöpseln versehenen Kölbchen von bekanntem Rauminhalte aufgefangen. Dieselben wurden hierauf gesondert in Bechergläser entleert, ausgespült und die schweflige Säure nach Zusatz von etwas Stärke mittelst einer Jodlösung titrirt. Um auch noch geringe Mengen schwefliger Säure bestimmen zu können, war die angewandte Jodlösung viermal so verdünnt, als dieselbe gewöhnlich ge-

braucht wird*). Alle diese Operationen wurden unmittelbar nach dem Oeffnen der Röhre noch im Keller ausgeführt. Die Resultate der Bestimmungen waren folgende :

	Volum der Fläschchen in Cubikcentimetern	Verbrauchte Cubikcentimeter Jodlösung
Unterste Schichte . .	49,812	22,2
Zweite " . .	57,5916	25,2
Dritte " . .	51,4141	22,4
Vierte " . .	47,693	21,2
Fünfte " . .	49,812	21,8
Oberste " . .	37,4	15,7

Das letzte Fläschchen, welches die oberste Schichte aufnahm, wurde nicht mehr ganz voll, es mufste daher mit seinem Inhalte, dann leer gewogen und daraus das Volum der Flüssigkeit berechnet werden. Es betrug 37,4 Cubikcentimeter. Da jedoch die Flüssigkeit, anstatt sogleich titrirt zu werden, während des Wägens mit Luft in Berührung stand, so mufste sie etwas schweflige Säure verlieren und die Bestimmung dadurch ungenau werden; in dem Folgenden wurde dieselbe daher nicht berücksichtigt.

Theilt man die Zahlen der dritten durch die entsprechenden der zweiten Spalte und multiplicirt mit 100, so erhält man Verhältnifszahlen, welche ausdrücken, wie viel CC. Jodlösung zur Neutralistion von 100 CC. der verdünnten schwefligen Säure aus den verschiedenen Schichten erforderlich sind. Man findet so die Zahlen der zweiten Spalte in der folgenden Tabelle :

*) Um dieselbe zu erhalten, war eine Lösung von Jod in Jodkalium nach dem Bunsen'schen Verfahren titrirt und a = 0,0025824 als Mittel aus a = 0,0025911, a = 0,0025756, a = 0,0025816 und a = 0,0025813 gefunden worden; ein Volum dieser Lösung wurde nun mit drei Volumen Wasser versetzt. Ein Cubikcentimeter der angewandten Jodflüssigkeit enthielt demnach 0,0012912 Grm. Jod.

	Gefundene Verhältnifszahlen	Abweichung vom Mittel	Verhältnifszahlen nach dem Absorptionsgesetz
Unterste Schichte	44,6	+ 0,57	44,6
Zweite »	43,76	— 0,27	43,67
Dritte »	43,6	— 0,43	42,63
Vierte »	44,45	+ 0,42	41,54
Fünfte »	43,76	— 0,27	40,43
	Mittel = 44,03.		

Die in der letzten Spalte stehenden Werthe stellen den Gasgehalt der einzelnen Schichten dar, wie sie sich unter der Voraussetzung ergeben, dafs er nach unten hin dem Absorptionsgesetz entsprechend zunimmt. Um dieselben zu erhalten, war der Stand der ausfliefsenden Flüssigkeit in der Röhre, nachdem gerade ein Kölbchen angefüllt war und ein anderes untergestellt wurde, jedesmal mittelst eines Schreibediamants bezeichnet worden; es wurden darauf die Abstände dieser Striche gemessen und dadurch die Höhe der Flüssigkeitssäule in Erfahrung gebracht, welche immer über der Mitte einer in einem Kölbchen aufgefangenen Schichte stand. Setzt man den auf der Oberfläche lastenden Druck gleich einer Atmosphäre, d. i. 760 MM. Quecksilberdruck, so beträgt der auf der Mitte der obersten Schichte stattfindende Druck 773,6 MM., der auf der Mitte der untersten 876,91 und für die zwischenliegenden berechnet man 858,75, 838,09, 816,84, 794,92 MM., wo die Höhen der Flüssigkeitssäulen auf Quecksilber reducirt und zu 760 hinzugefügt sind. Legt man nun z. B. den für den Gasgehalt der untersten Schichte gefundenen Werth 44,6 der Rechnung zu Grunde, so kann man leicht nach dem Absorptionsgesetz die in den verschiedenen Höhen enthaltenen Gasmengen berechnen und erhält dadurch Verhältnifszahlen, die mit den gefundenen vergleichbar sind.

Man sieht, dafs die nach dem Absorptionsgesetz berechneten mit den durch den Versuch gefundenen Werthen keineswegs übereinstimmen, denn während diese vom Mittel um höchstens 0,57 abweichen, differiren sie von jenen um 1 bis 3, auch läfst sich in den Resultaten des Versuches durchaus keine regelmäfsige Abnahme wahrnehmen.

Es findet demnach in lange aufbewahrten Lösungen von Gasen wie von Salzen keine Differenz in dem Gehalte verschiedener Schichten statt, sondern diese Flüssigkeiten sind in jeder Beziehung durchaus homogen.

Ueber das electrolytisch entwickelte Ozon;

nach *M. Baumert.*

Andrews hatte aus Untersuchungen, deren Resultate in diesen Annalen Bd. XCVII, S. 371 mitgetheilt wurden, den Schlufs gezogen, das electrolytisch entwickelte Ozon wie das durch Einwirkung electrischer Funken auf Sauerstoffgas sich bildende sei eine allotropische Modification des Sauerstoffs. Baumert, welcher (diese Annalen LXXXVIII, 221) nur das in letzterer Art dargestellte Ozon als allotropischen Sauerstoff, das electrolytisch entwickelte aber als ein Wasserstoffhyperoxyd HO_3 betrachtet hatte, hat Andrews' Untersuchungsmethode einer Besprechung unterzogen *), deren hauptsächlichste Ergebnisse folgende sind.

Baumert weist zunächst nach, dafs der Kohlensäuregehalt, welchen Andrews in dem electrolytisch entwickelten Sauerstoffgas fand und als wesentliche Fehlerquelle bei den

*) Pogg. Ann. XCIX, 88.

Versuchen bezeichnet, in denen ozonhaltiger Sauerstoff in reine Jodkaliumlösung geleitet wird, — nicht aus der electrolytischen Flüssigkeit (einer Auflösung von Chromsäure in verdünnter Schwefelsäure) herrühren kann, sofern diese der Luft ausgesetzt unmöglich eine solche Menge Kohlensäure absorbirt enthalten könne. Baumert findet die Quelle des von Andrews beobachteten relativ grofsen Kohlensäuregehalts des electrolytisch entwickelten Sauerstoffs in der Blase, die bei den Versuchen des Letzteren den Boden der positiven Zelle bildete, und in der zerstörenden Einwirkung des Ozons auf diese organische Substanz.

Um die Fehlerquelle zu vermeiden, dafs Kohlensäure durch das bei der Zersetzung einer neutralen Jodkaliumlösung durch Ozon freiwerdende Kali absorbirt werden könne, hatte Andrews die Jodkaliumlösung mit etwas Salzsäure versetzt. Baumert erinnert, dafs eine solche Flüssigkeit freie Jodwasserstoffsäure enthält, die nicht allein durch Ozon, sondern auch durch freien gewöhnlichen Sauerstoff unter Ausscheidung von Jod zersetzt wird. Durch besondere Versuche hat er gezeigt, dafs electrolytisch entwickelter Sauerstoff, welcher mittelst Durchleiten durch Lösungen von reinem Jodkalium von allem Ozon befreit war, bei nachherigem Durchleiten durch eine mit Salzsäure angesäuerte Jodkaliumlösung hier eine bei weitem gröfsere Menge Jod, als in den ersteren Lösungen frei wurde, frei machte. In Beziehung auf Andrews' Versuche, wo im Wesentlichen das Gewicht des Ozons durch die Zunahme eines mit angesäuerter Jodkaliumlösung gefüllten Apparats und die Menge des activen Sauerstoffs durch die Menge des frei gemachten Jods bestimmt wurde und sich beide Quantitäten (das Gewicht des Ozons und das des activen Sauerstoffs) gleich ergaben, kommt Baumert hiernach zu der Schlufsfolgerung, es beweise diefs nicht, dafs das Ozon allotropischer Sauerstoff sei,

sondern nur, dafs bei diesen Versuchen die vom Ozon frei gemachte Jodmenge verschwindend klein war gegenüber der Jodmenge, welche der reine (gewöhnliche) Sauerstoff ausgeschieden hatte. Nach Baumert erklären sich dann auch die weiteren Schlüsse, welche Andrews aus seinen Versuchen abgeleitet hat, und namentlich, wefshalb letzterem der Nachweis nicht gelingen konnte, dafs das electrolytisch dargestellte Ozon beim Erwärmen Wasser ausscheidet.

Ueber einige Derivate des Naphtylamins; von *Hugo Schiff.*

Im XCIX. Bande dieser Annalen S. 117 befindet sich bereits eine kurze Notiz über das *Bromäthylnaphtylammonium*, nebst der Bemerkung, dafs hieraus durch Kali die Basis nicht abscheidbar ist. Eine ausführliche Beschreibung meiner weiteren Untersuchungen über das Naphtylamin werde ich zum Gegenstand einer besonderen Abhandlung machen und veröffentliche vorläufig die folgenden Resultate :

Jodäthylnaphtylammonium $N\left\{\begin{matrix} C_{20}H_7 \\ C_4\ H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\}J$ wurde aus Naphtylamin und Jodäthyl dargestellt und in glänzenden vierseitigen Prismen krystallisirt erhalten. Versuche, andere Aethylnaphtylaminsalze aus dem Bromäthyl darzustellen, führten zu keinem Resultat.

Naphtylharnstoff $C_2{}^{C_{20}H_7}_{H_3}N_2O_2$ wurde durch Sättigen einer Lösung von Naphtylamin in wasserfreiem Aether mit Cyansäuregas und Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol in platten glänzenden biegsamen Nadeln erhalten, welche kaum in Wasser, leichter in Aether und sehr leicht in Alkohol

löslich sind und mit Oxalsäure einen krystallinischen Niederschlag geben. Aus schwefelsaurem Naphtylamin und cyansaurem Kali wurde kein Naphtylharnstoff, sondern Naphtylamin und gewöhnlicher Harnstoff erhalten. Es hat hier wahrscheinlich eine durch die Gleichung :

$$S_2 \frac{C_{20}H_{10}N}{H} O_8 + C_2NKaO_2 + 2HO = C_2H_4N_2O_2 + N\begin{Bmatrix} C_{20}H_7 \\ H_2 \end{Bmatrix} + S_2Ka_2O_8 + C_2O_4$$

ausdrückbare Zersetzung stattgefunden.

Durch Selbstzersetzung des Naphtylharnstoffes erhielt ich einmal einen harzigen, nicht krystallisirbaren Körper, dessen rothe weingeistige Lösung durch Säuren violett, durch Alkalien wieder roth gefärbt wurde. Papier mit dieser Lösung getränkt, gab gerade die *umgekehrte* Reaction wie das Lackmuspapier. Aehnliche Reactionen zeigte die bei Stickstoffbestimmung von Naphtylaminverbindungen vorliegende Schwefelsäure. Es verdient vielleicht hier bemerkt zu werden, dafs Sacc bereits früher ein Reagenspapier aus *Krapptinctur* dargestellt hat, welches dieselben Reactionen zeigt. Ein *krystallisirter* Körper von gleicher Farbenreaction wurde neuerdings von Church und Perkins dargestellt.

Bromnaphtylammonium $N\begin{Bmatrix} C_{20}H_7 \\ H_3 \end{Bmatrix}Br$ bildet sich beim Zusammenbringen von weingeistigen Lösungen äquivalenter Mengen von schwefelsaurem Naphtylamin und Bromkalium oder besser Brombaryum. Die weingeistige Lösung hinterläfst das Salz als krystallinischen, wenig in Wasser löslichen Rückstand.

Beim Behandeln des schwefelsauren Salzes mit Jodkalium hinterblieb eine harzige Masse. Sie war nicht zum Krystallisiren zu bringen, gab die Reaction auf Jod und verbrannte ohne Rückstand. Wahrscheinlich ist diefs *Jodnaphtylammonium* $N\begin{Bmatrix} C_{20}H_7 \\ H_3 \end{Bmatrix}J$.

Durch Behandeln von Naphtylamin mit Salpeterschwefelsäure, wobei sich die Flüssigkeit dunkelgrün färbt, und Ver-

dünnen mit Wasser wurden rothbraune Flocken erhalten, welche wahrscheinlich mit dem von Laurent aus Binitronaphtalin durch Schwefelwasserstoff erhaltenen *Nitronaphtylamin* identisch sind. Durch Reduction dieser Verbindung mittelst Eisen und Essigsäure erhielt ich braune Flocken, welche die Reactionen des Azonaphtylamins $C_{20}H_{10}N_2$ gaben.

Naphtamein, welches Piria aus Naphtylaminsalzen mittelst Eisenchlorid, Goldchlorid und salpetersaurem Silberoxyd erhielt, konnte ich ferner mittelst Platinchlorid, Zinkchlorid, Zinnchlorid, Quecksilberchlorid und Chromsäure erhalten, wobei weder Metall noch Chlor in die indigblaue Verbindung eingehen. Die Löslichkeitsverhältnisse und anderen Eigenschaften fand ich mit Piria übereinstimmend. Verschiedene Analysen dieses Körpers (derselbe ist früher noch nicht analysirt worden) gaben mir Zahlen, welche zu der Formel $C_{20}H_9NO_2$ führen. Piria's Muthmafsung, dafs das Naphtylamin unter Wasserstoff- und Ammoniakverlust in diesen Körper übergehe, bestätigt sich demnach nicht; vielmehr ergiebt er sich als ein einfaches Oxydationsproduct des Naphtylamins, wofür ich, da hier eine Beziehung, wie etwa zwischen Orcin und Orceïn nicht besteht, den Namen „*Oxynaphtylamin*" vorschlage. Durch schweflige Säure wird es nicht verändert. Verbindungen mit Basen oder Säuren lassen sich nicht darstellen, eben so wenig läfst es sich krystallisirt erhalten.

Schwefelkohlenstoff und Naphtylamin in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbade erhitzt, geben zuerst eine rothe Lösung, welche jedoch nach einigen Stunden zu einer festen, aus verfilzten Nadeln bestehenden Masse erstarrt. Beim Oeffnen der Röhre entweicht viel Schwefelwasserstoffgas; das gereinigte Product ergab sich als *Dinaphtylsulfocarbamid*, $N_2\left\{\begin{matrix}C_2S_2\\(C_{20}H_7)_2\\H_2\end{matrix}\right.$, welches man auf diese Weise viel bequemer

und schneller erhält, als nach der von Delbos angegebenen Methode. — Anilin und Naphtylamin, selbst längere Zeit zusammen erhitzt, wirken nicht auf einander ein.

Ueber einige Phenylverbindungen;
von *Demselben.*

Cyanphenyl. — Am oben (S. 90) angegebenen Orte findet sich die Angabe, dafs bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf Schwefelcyankalium *Cyanphenyl* (Benzonitril) erhalten werde. Versuche, die ich mit anderen leicht zersetzbaren Benzoyl- und Cyanverbindungen anstellte, gaben mir folgende Resultate :

Cyansaures Kali mit Benzoylchlorid einige Stunden erwärmt, giebt eine breiige, beim Erkalten erstarrende, braune Masse, welche bei der Destillation oder beim Ausziehen mit Aether Cyanphenyl liefert :

$$C_{14}H_5O_2Cl + C_2NKaO_2 = C_{14}H_5N + KaCl + C_2O_4.$$

Ein inniges Gemenge von cyansaurem Kali und Benzoësäureanhydrid giebt bei der trockenen Destillation eine kleine Ausbeute von Cyanphenyl, nach der Gleichung :

$$C_{28}H_{10}O_6 + 2\,C_2NKaO_2 = 2\,C_{14}H_5N + C_2Ka_2O_6 + C_2O_4.$$

Schwefelcyankalium mit Benzoësäureanhydrid gemengt und trocken destillirt, giebt Schwefelkohlenstoff und Cyanphenyl :

$$C_{28}H_{10}O_6 + 2\,C_2NKaS_2 = 2\,C_{14}H_5N + C_2Ka_2O_6 + C_2S_4.$$

Cyankalium mit phenylschwefelsaurem Salz destillirt giebt, wie bereits Hofmann angab, kein Cyanphenyl. Eben so wenig konnte ich durch Destillation mit Schwefelkalium Schwefelphenyl erhalten.

Phenylcarbaminsäure. — Zur Darstellung gröfserer Mengen von Aminsäuren aus deren Nitroverbindungen mittelst Eisen und Essigsäure, wobei ein Ausziehen mit absolutem Alkohol zu kostspielig ist und man bei Anwendung gewöhnlichen Weingeistes ein sehr unreines Product erhält, habe ich folgenden Weg für zweckmäfsig befunden, welchen ich zur Darstellung von Phenylcarbaminsäure (Benzaminsäure) benutzt habe. — Die Mischung von Nitrobenzoësäure und Eisenfeilspänen wurde in einer geräumigen Schale mit Essigsäure versetzt und nach beendigter Reaction die überschüssige Säure auf dem Wasserbade abgedunstet. Die trockene gepulverte Masse wurde mit Kalilauge digerirt, die kalische Lösung auf ein kleines Volum gebracht und mittelst Salzsäure die Aminsäure gefällt. Man erhält sie so fast rein, und krystallisirt nochmals aus wenig Weingeist um.

Die Mutterlauge wird zur Trockne verdunstet und die wenige, noch neben Chlorkalium im Rückstand befindliche Säure mit ein wenig absolutem Alkohol ausgezogen.

Dafs die Benzaminsäure eine Aminsäure im Sinne Gerhardt's, und zwar die eigentliche Phenylcarbaminsäure ist, gedenke ich in der später zu veröffentlichenden Abhandlung, auf welche ich auch in Betreff der analytischen Belege zu obigen Arbeiten verweise, ausführlich darzuthun.

Ueber das Fuselöl des Krapp-Weingeistes;
nach *J. Jeanjean.*

In dem südlichen Frankreich werden seit einigen Jahren beträchtliche Mengen Weingeist durch Gährung der in der Krappwurzel enthaltenen zuckerartigen Substanzen dargestellt.

Der auf diese Weise gewonnene Weingeist riecht sehr unangenehm und eigenthümlich. Jeanjean *) hat über die Bestandtheile des ihn begleitenden Fuselöls Untersuchungen angestellt, welche folgende Resultate ergaben :

Dieses Fuselöl ist specifisch leichter als Wasser; mit der Zeit scheiden sich aus ihm krystallinische Blättchen ab. Bei der Destillation giebt es bis zu 230° flüssige Destillate; bei höherer Temperatur setzt sich in dem Hals der Retorte eine feste weifse Substanz ab, und wenn man nun die Destillation unterbricht, erfüllt sich der Bauch der Retorte mit farrenkrautähnlichen Krystallen.

Nach dem, wie das Thermometer bei der Destillation bei gewissen Temperaturen annähernd stationär wurde, liefs sich in dem zuerst Uebergehenden die Anwesenheit von Propylalkohol und Butylalkohol vermuthen, und mit noch gröfserer Bestimmtheit in dem bei 130° Uebergehenden die Gegenwart von Amylalkohol. Das bei der letzteren Temperatur Destillirte erwies sich nach der Reinigung in der That als Amylalkohol.

Die über 220° sich verflüchtigende feste Substanz gab nach dem Auspressen zwischen Fliefspapier, Waschen mit vielem Wasser und wiederholtem Umkrystallisiren aus Aether ein weifses, nach Pfeffer und zugleich an gewöhnlichen Campher erinnernd riechendes Pulver; die Analyse desselben ergab :

	I.	II.
Kohlenstoff	77,7	77,82
Wasserstoff	12,2	11,90
Sauerstoff	10,1	10,28
	100,0	100,00,

welche Zahlen der Formel $C_{20}H_{18}O_2$, d. h. der Formel des Borneols (des s. g. Borneocamphers) entsprechen.

*) Compt. rend. XLII, 857.

Diese Substanz schmeckt heiſs und brennend, und giebt ein krystallinisches Sublimat, welches unter dem Mikroscop hexagonale Prismen zeigt. Auf Wasser geworfen zeigt sie ähnliche Drehungserscheinungen wie der Campher. Sie löst sich nur wenig in Wasser, aber leicht in gewöhnlicher Essigsäure und auch in Alkohol und in Aether. Ueber Chlorzink oder wasserfreie Phosphorsäure destillirt giebt sie einen Kohlenwasserstoff, dessen Geruch zugleich an den des Citronöls und des Bergamottöls erinnert. Endlich wird sie, wie das Borneol, durch siedende Salpetersäure zu gewöhnlichem Campher (Campher der Laurineen) oder doch mindestens einer ebenso zusammengesetzten Substanz umgewandelt.

Die sich mit der Zeit aus dem rohen Fuselöl absetzenden Krystallblättchen stimmen mit der eben besprochenen Substanz überein. Jeanjean vermuthete, daſs ihre Bildung, wie es für die des Borneols nachgewiesen ist, auf der Aufnahme von Wasser durch einen im Fuselöl enthaltenen Kohlenwasserstoff beruhe. Um letzteren zu isoliren, unterwarf er das bei der ersten Destillation Uebergegangene, nach vorherigem Digeriren mit Kali und dann mit geschmolzenem Chlorcalcium, wiederholter fractionirter Destillation, um die Flüssigkeit von der darin enthaltenen festen Substanz zu befreien. Er erhielt so eine wie das Krapp-Fuselöl riechende, bei 160° siedende Flüssigkeit, deren Analyse ergab:

Kohlenstoff	88,23
Wasserstoff	11,81
	100,04.

Dieselbe entspräche somit dem Borneen und ist, wie dieses, mit dem Terpentinöl isomer. Die Dampfdichte dieser Flüssigkeit fand Jeanjean = 4,85, einer Condensation auf 4 Volume für die Formel $C_{20}H_{16}$ entsprechend.

Die feste, wie das Borneol zusammengesetzte Substanz unterscheidet sich von diesem indeſs dadurch, daſs das Borneol

in alkoholischer Lösung die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts, die neue Substanz dieselbe hingegen nach links ablenkt.

Später hat Jeanjean*) gefunden, dafs auch der durch Einwirkung von Salpetersäure auf diese Substanz entstehende Campher die Polarisationsebene des Lichtes nach links ablenkt, und zwar genau so stark, als der gewöhnliche Campher der Laurineen diefs nach rechts thut**).

Beiträge zur Kenntnifs des Erdnufsöls; von Dr. *G. C. Caldwell****).

Zur Ergänzung der früheren Untersuchungen über das Erdnufsöl †) habe ich einige neue Versuche über dessen Bestandtheile vorgenommen und habe folgende Resultate er-

*) Compt. rend. XLIII, 103.

**) Bezüglich der Existenz einer optisch-linksdrehenden Campherart gaben Chautard und Dessaignes (Compt. rend. XXXVII, 166) schon vor einigen Jahren an, dafs sich aus der Matricaria eine solche Campherart erhalten läfst, welche, bei sonst gleichen Eigenschaften mit dem Campher der Laurineen, die Polarisationsebene des Lichtes nach links ablenkt. Die linksdrehende Campherart gab ihnen bei Behandlung mit Salpetersäure eine Camphersäure von allen Eigenschaften der gewöhnlichen, nur dafs erstere die Polarisationsebene links, letztere rechts dreht. Beide Arten Camphersäure vereinigen sich zu einer neuen, auf das polarisirte Licht nicht einwirkenden Säure, die zu den beiden Camphersäuren in derselben Beziehung steht, wie die Traubensäure zu der rechts- und der linksdrehenden Weinsäure.

***) Aus dessen Dissertation: The fatty acids in the oil of the arachis hypogaea.

†) Vgl. diese Annalen Bd. LXXXIX, S. 1, Bd. XCIV, S. 230, Bd. XCVII, S. 257, Bd. XCIX, S. 305.

halten. Bei der Untersuchung standen mir die sämmtlichen Fällungsproducte, welche durch essigsaure Magnesia für sich, so wie unter Hinzufügen von Ammoniak, aus einer alkoholischen Lösung der fetten Säuren bei der Bearbeitung gröfserer Mengen von Erdnufsöl von Göfsmann erhalten und nur auf die Abscheidung von Arachinsäure verwendet worden waren, zur Verfügung. Es schien mir von besonderem Interesse, zu erfahren, ob in diesem Oele aufser der Arachinsäure noch ein oder mehrere niedere Glieder dieser Säurereihe $C^nH^nO^4$ enthalten sei, und ob in diesem Falle dieselben in directer Reihenfolge um je C^4H^4, den bisherigen neueren Beobachtungen gemäfs, von einander abweichend liegen. Ich behandelte defshalb die sämmtlichen Massen auf's sorgfältigste nach dem Principe der partiellen Fällung, und fand hierbei, dafs neben etwas Arachinsäure der gröfsere Theil aus Palmitinsäure bestand; Stearinsäure konnte ich trotz der gröfsten Mühe nicht auffinden. Es besteht demnach das Erdnufsöl aus Arachin, Palmitin und Hypogäin. Im Anschlufs an diese Untersuchung habe ich auch einige weitere Verbindungen der Arachinsäure dargestellt und untersucht.

Arachinsaures Aethyloxyd ist bereits früher mehrfach beschrieben; doch finden sich einige widersprechende Angaben in früheren und späteren Beschreibungen seiner Eigenschaften. Meine Beobachtungen bestätigen die von Göfsmann zuletzt gemachten Angaben.

Arachinsaures Methyloxyd wurde auf die gewöhnliche Weise durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Arachinsäure in möglichst reinem Methylalkohol dargestellt, und so lange hierauf aus einer alkoholischen Lösung umkrystallisirt, bis es einen constanten Schmelzpunkt zeigte. Es bildet eine weifse, in perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirende Verbindung, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, nicht flüchtig ohne Zersetzung, schmilzt bei 54 bis 54°,5 und er-

starrt beim allmäligen Erkalten zu einer halb durchsichtigen, nadelförmig krystallinischen, biegsamen Masse.

Die Analysen ergaben folgende Resultate :

I. 0,2621 Grm. Substanz lieferten 0,7445 Kohlensäure und 0,3055 Wasser.

II. 0,2468 Grm. Substanz lieferten 0,2897 Wasser.

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
C^{42}	77,30	77,47	„
H^{42}	12,88	12,59	13,04
O^{4}	9,82	—	—

Arachinsaures Amyloxyd wurde wie die vorhergehende Verbindung durch Einleiten von Salzsäure in eine Lösung von Arachinsäure in Amylalkohol bereitet und auf dieselbe Weise gereinigt. Es krystallisirt in schönen glänzenden Schuppen, schmilzt bei 44,8 bis 45°, und erstarrt bei 44° zu einer biegsamen, halb durchsichtigen Masse mit deutlich krystallinischer Structur, löst sich leicht in kaltem Aether und heifsem Alkohol und zersetzt sich beim Verflüchtigen.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen :

I. 0,2445 Grm. Substanz lieferten 0,7037 Kohlensäure und 0,2920 Wasser.

II. 0,2685 Grm. Substanz lieferten 0,7723 Kohlensäure und 0,3189 Wasser.

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
C^{50}	78,53	78,49	78,35
H^{50}	13,09	13,27	13,23
O^{4}	8,38	—	—

Ueber die Aetherbildung;
nach *A. Reynoso* *).

Die Versuche, welche Reynoso über die Bildung des Aethers angestellt hat, wurden alle in der Art ausgeführt, dafs die auf einander wirkenden Substanzen in verschlossenen Gefäfsen (zugeschmolzenen Glasröhren) erhitzt wurden.

Einwirkung des Chlorwasserstoffes auf Alkohol. — Bei der Destillation von Alkohol und Salzsäure unter gewöhnlichem Luftdruck erhält man bekanntlich nur Chloräthyl. Dasselbe Resultat erfolgt, wenn man eine Mischung von Alkohol und überschüssiger Salzsäure in einer verschlossenen Röhre während einiger Zeit auf 100° erhitzt. Wird aber eine Mischung von wässeriger Salzsäure mit einem grofsen Ueberschusse von wasserfreiem oder wasserhaltigem Alkohol in einer solchen Röhre während 7 bis 8 Stunden auf 240° erhitzt, so findet man nach vollständigem Erkalten die in der Röhre enthaltene Flüssigkeit in zwei Schichten getheilt, eine obere aus gewöhnlichem Aether und Chloräthyl bestehende und eine untere, welche Wasser, Salzsäure, wenig Aether und Chloräthyl enthält. Die Menge des sich bildenden gewöhnlichen Aethers steht zu der Menge des angewendeten Alkohols in geradem, zu der Menge der angewendeten Salzsäure im umgekehrten Verhältnifs. Läfst man die Einwirkung hinlängliche Zeit hindurch andauern, so kann man eine grofse Menge Alkohol durch eine sehr kleine Menge Salzsäure vollständig ätherificiren, so dafs dem entstandenen Aether nur eine geringe Menge Chloräthyl beigemischt ist. — Die Bildung von Aether bei Einwirkung von Salzsäure auf Alkohol erfolgt auch schon bei niedrigeren Temperaturen als bei 240°, sie findet selbst schon bei 100° statt, geht aber dann nur

*) Ann. ch. phys. [3] XLVIII, 385.

langsam vor sich und braucht namentlich lange Zeit, wenn man nur eine kleine Menge Salzsäure anwendet und doch eine erhebliche Menge Aether erhalten will. — Zur Trennung des Aethers von dem ihm beigemischten Chloräthyl genügt es, ihn in der Art zu destilliren, dafs man die Vorlage nur mit Wasser abkühlt; zuerst entweicht das Chloräthyl ohne sich zu verdichten, und dann condensirt sich der Aether, nur in den ersten Portionen noch mit etwas Chloräthyl verunreinigt, in der Vorlage.

Reynoso vergleicht die Bildung des Aethers durch Chlorwasserstoff der durch Chlormetalle, an das ähnliche Verhalten von Wasserstoff und Metallen und den entsprechenden Verbindungen erinnernd. Unter den verschiedenen Ansichten, die man über die Mitwirkung von zuerst entstehendem Chloräthyl bei der Aetherbildung unter diesen Umständen haben kann, hebt er namentlich die hervor, dafs die aus Alkoholradicalen und salzbildenden Elementen bestehenden Verbindungen eine Tendenz haben, auf Wasser oder Verbindungen vom Typus Wasser unter Hervorbringung von Aetherarten einzuwirken; der Vorgang könne gedacht werden, als ob das zuerst entstehende Chloräthyl auf Alkohol unter Bildung von Aether und Chlorwasserstoff einwirke, welcher letztere alsdann eine neue Menge Chloräthyl gebe, und so fort. Dafs die Bildung des Aethers ausschliefslich auf der Zersetzung des zuerst entstehenden Chloräthyls durch Wasser beruhe, hält er nicht für wahrscheinlich.

Bei der *Einwirkung* des *Bromwasserstoffes oder Jodwasserstoffes auf Alkohol* findet ganz Entsprechendes statt. Auch diese Säuren, die unter dem gewöhnlichen Druck mit Alkohol nur Bromäthyl oder Jodäthyl bilden, geben in wässeriger Lösung mit überschüssigem Alkohol in zugeschmolzenen Röhren während 10 Stunden auf 200° erhitzt neben Brom- oder Jodäthyl auch erhebliche Mengen gewöhnlichen Aethers.

Einwirkung des Jod- oder Bromwasserstoffes auf Aether. — Wird Aether mit überschüssiger wässeriger Jod- oder Bromwasserstoffsäure während 9 Stunden auf 200° erhitzt, so bildet sich Jodäthyl oder Bromäthyl, das mit einem Theil des unzersetzt gebliebenen Aethers die obere Schichte der in der Röhre enthaltenen Flüssigkeit ausmacht; die untere Schichte enthält Wasser, Jod- oder Bromwasserstoffsäure und Aether.

Einwirkung des Quecksilberoxyds auf Bromäthyl).* — Gleiche Theile Bromäthyl und trockenes Quecksilberoxyd wurden in eine Glasröhre eingeschmolzen während 15 Stunden,

---

*) Als eine Vereinfachung des bisher zur *Darstellung des Bromäthyls* angewendeten Verfahrens, wobei zugleich gröfsere Ausbeute erhalten werde, giebt Reynoso folgende Darstellungsweise dieser Aetherart an. Die Bildung des Bromäthyls aus Alkohol bei Einwirkung von Brom und Phosphor fordert, wenn sie entsprechend der Gleichung $6\, C_4H_6O_2 + 5\, Br + P = 5\, C_4H_5Br + HO,\, HO,\, C_4H_5O,\, PO_5 + 4\, HO$ vor sich geht, auf 400 Th. Brom 32 Th. Phosphor (von dem hier nicht, wie es bei der analogen Darstellung des Jodäthyls der Fall ist, ein Theil in die rothe Modification übergeht) und 276 Th. wasserfreien Alkohol; Reynoso wendet stets den Alkohol etwas überschüssig an, 320 Th. statt 276 Th. Er bringt die ganze Menge des Alkohols in ein Glasgefäfs mit flachem Boden, setzt etwas Brom und nach dem Erkalten (im Sommer in mit Eis gekühltem Wasser) etwas Phosphor zu, wiederholt diefs, so dafs immer etwas überschüssiger Phosphor vorhanden ist, bis die ganze Menge des Broms zugesetzt ist, läfst dann die Mischung erkalten und bringt sie in ein verschliefsbares Glasgefäfs, setzt ein Stück Phosphor zu und schüttelt bis die röthliche Farbe der Flüssigkeit verschwunden oder mindestens viel heller geworden ist, bringt die Flüssigkeit in eine Retorte und destillirt bei gelinder Wärme bis alles Bromäthyl übergegangen ist (der Hals der Retorte viel heifser zu werden, der Rückstand in der Retorte sich zu schwärzen und zu schäumen anfängt), scheidet aus dem Destillat das Bromäthyl durch Zusatz von Wasser ab, wascht es mit kalihaltigem Wasser, bringt das von dem Waschwasser getrennte Bromäthyl 8 bis 10 Stunden lang mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammen, und rectificirt es alsdann. So erhalte man fast die ganze Menge Bromäthyl, die der Theorie nach sich bilden kann.

unter zeitweisem Schütteln, bei 100° erhalten. An der Stelle des Quecksilberoxyds fand sich nun nur ein weifses Pulver. Bei dem Oeffnen der Röhre entwich kein Gas. Die in der Röhre enthaltene Flüssigkeit bestand aus gewöhnlichem Aether, Bromäthyl und essigsaurem Aethyl; sie hielt eine krystallisirbare Substanz in Lösung, die in Aether löslich war und in einer Röhre erhitzt sich schwärzte und ein Sublimat von Bromquecksilber gab. Das weifse Pulver bestand aus Quecksilberbromür und Quecksilberbromid.

Einwirkung des Wassers auf Bromäthyl. — Wird Bromäthyl mit einem gleichen Gewicht Wasser oder mehr während 12 Stunden auf 200° erhitzt, so bilden sich gewöhnlicher Aether, ölbildendes Gas, Bromwasserstoff, s. g. Weinöle, und etwas Bromäthyl findet sich nachher noch unzersetzt. Die Menge des letzteren ist erheblich, wenn das Gewicht des Wassers das 1- bis 1,6fache von dem des damit erhitzten Bromäthyls ist; sie ist sehr unerheblich, wenn Bromäthyl mit dem 2,6- bis 3fachen Gewicht Wasser erhitzt wird.

Einwirkung des Bromäthyls auf Alkohol. — Wird eine Mischung von Bromäthyl und Alkohol während 8 Stunden auf 200° erhitzt, so bilden sich Aether (aus dem Alkohol, so dafs dieser vollständig verschwindet) und Bromwasserstoff; aufserdem findet man in dem Product der Einwirkung etwas unzersetztes Bromäthyl. Kleine Mengen Bromäthyl können auf diese Weise beträchtliche Mengen Alkohol zu Aether umwandeln. Jodäthyl wirkt in derselben Weise auf Alkohol ein, bedingt aber unter denselben Umständen die Bildung von Aether langsamer, als ein gleiches Gewicht Bromäthyl.

Einwirkung des Wassers auf Jodäthyl *). — Frankland hatte bereits angegeben, dafs das Jodäthyl durch

*) Für die *Darstellung des Jodäthyls* empfiehlt Reynoso folgendes Verfahren. — Nach der Gleichung $6\ C_4H_6O_2 + 5\ J + P = 5\ C_4H_5J$

Wasser bei 150° unter Bildung von Aether zersetzt wird. Reynoso fand, dafs bei 12stündigem Erhitzen des Jodäthyls mit Wasser auf 200° sich ölbildendes Gas, Aether, Jodwasserstoffsäure und eine geringe Menge Weinöl bilden und immer etwas Jodäthyl unzersetzt bleibt, um so weniger, je gröfser die Menge des vorhandenen Wassers war. (ist die Menge des Wassers kleiner als die dreifache von der des Jodäthyls, so bleibt so viel von diesem unzersetzt, dafs es

---

$+$ HO, HO, C_4H_5O, $PO_5 + 4$ HO wären auf 630 Th. Jod 32 Th. Phosphor und 276 Th. Alkohol anzuwenden. Erfahrungsgemäfs wendet man besser etwas mehr Alkohol an, und auch die Menge des Phosphors mufs man gröfser nehmen, da ein Theil des Phosphors durch Uebergang in die rothe Modification unwirksam wird. (Um je mehr man bei dem Versetzen des Alkohols mit Jod und Phosphor die Temperatur sich steigern läfst, um so mehr Phosphor geht in die rothe Modification über.) Reynoso wendet auf 630 Th. Jod 290 Th. wasserfreien Alkohol oder die entsprechende Menge wässerhaltigen Weingeists (der nicht schwächer als 85procentig zu nehmen ist) an, und so viel Phosphor als sich im Verlauf der Operation als nöthig herausstellt. Er giefst den Alkohol in ein Glasgefäfs mit weiter Oeffnung, setzt etwas Jod zu, befördert die Lösung desselben durch Umrühren, setzt ein Stück abgetrockneten Phosphors zu, schüttelt das Gefäfs und kühlt es in kaltem Wasser ab, wiederholt den Zusatz von Jod und Phosphor, bis die ganze Menge des ersteren verbraucht ist und Nichts mehr davon im freien Zustand in der Flüssigkeit gelöst ist, bringt die Flüssigkeit (in welcher sich über dem rothen Phosphor eine Schichte von Jodäthyl und darüber eine braun gefärbte Schichte befindet), ohne eine weitere Abscheidung des noch gelösten Jodäthyls durch Wasser zu versuchen, in eine tubulirte Retorte (mittelst eines etwas Amianth enthaltenden Trichters, um den rothen Phosphor zu beseitigen), destillirt langsam, bis das Uebergehende gefärbt ist, auf Zusatz von Wasser Nichts mehr ausscheidet und der Hals der Retorte deutlich viel heifser wird; wascht dann das Jodäthyl mit Wasser, dem etwas Aetzkali zugesetzt ist, und trennt es mittelst eines Scheidetrichters von dem überschwimmenden Wasser. Er läfst es dann, unter öfterem Umschütteln, während 5 bis 6 Stunden mit geschmolzenem Chlorcalcium in Berührung, giefst das klare Jodäthyl ab und rectificirt es mit eingesenktem Thermometer.

noch als besondere Schichte im unteren Theil der Röhre bemerkbar ist).

Einwirkung des Quecksilberoxydes auf Jodäthyl. — Werden trockenes Quecksilberoxyd und Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Röhre während 4 Stunden auf 260° erhitzt, so tritt eine sehr energische Einwirkung ein; durch die Wandungen der Glasröhre hindurch sieht man die Masse zersetzt und geschwärzt, und man unterscheidet einige Kügelchen von metallischem Quecksilber und darüber eine sehr leicht bewegliche Flüssigkeit. Die Einwirkungsproducte lassen sich nicht genauer untersuchen, da bei dem Oeffnen der Röhre starke Gasentwickelung und dann Explosion erfolgt; das nur liefs sich constatiren, dafs ein Theil des Jods frei geworden war.

Als trockenes Quecksilberoxyd mit Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Röhre während 6 Stunden auf 100° erhitzt wurde, ging das erstere in Jodquecksilber über, und nach dem Oeffnen der Röhre liefs sich die Bildung von ölbildendem Gas in geringer Menge, von Aether und einer Spur essigsaurem Aethyl nachweisen; ein Theil des Jodäthyls war noch unzersetzt vorhanden.

Während 17 Tagen wurde eine Röhre mit Jodäthyl und trockenem Quecksilberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur so stehen gelassen, dafs sie bei Tage den Sonnenstrahlen ausgesetzt war. Schon nach wenigen Tagen begann Einwirkung und Bildung von Jodquecksilber, welche letztere zunahm. Bei dem Oeffnen der Röhre entwich viel Gas, und der flüssige Inhalt derselben bestand aus wenig Aether und viel essigsaurem Aethyl. Die Bildung des letzteren betrachtet Reynoso als auf secundärer Einwirkung des Quecksilberoxyds auf den Aether beruhend.

Einwirkung des Jodäthyls auf Alkohol. — Jodäthyl löst sich in wasserfreiem oder ein wenig Wasser enthaltende

Alkohol vollständig auf; bei dem Erwärmen tritt unter gewöhnlichem Druck keine Einwirkung der gemischten Flüssigkeiten ein, sondern sie lassen sich durch fractionirte Destillation wieder trennnen. Aber wenn man die Mischung in einer zugeschmolzenen Röhre während einiger Zeit auf 200° erhitzt, findet Einwirkung statt und die Flüssigkeit theilt sich in zwei Schichten : eine obere beträchtlichere, und eine untere in geringerer Menge auftretende. Bei dem Oeffnen der Röhre entweicht kein Gas; die obere Schichte enthält viel Aether, Jodäthyl, Jodwasserstoff und Wasser; die untere Schichte besteht hauptsächlich aus Wasser, welches Jodwasserstoff und etwas Aether gelöst enthält. Aller Alkohol ist in Aether übergegangen, ein Theil des Jodäthyls unzersetzt geblieben, ein anderer unter Bildung von Jodwasserstoff zersetzt worden. Eine kleine Menge Jodäthyl kann bei hinlänglich andauernder Einwirkung eine grofse Menge Aether aus Alkohol sich bilden lassen.

Als die erste Erscheinung, die bei der Einwirkung des Jodäthyls statt hat, betrachtet Reynoso die Bildung von Aether und Jodwasserstoffsäure. Aber als unentschieden können noch mehrere Punkte betrachtet werden. So, ob die Umsetzung in diesem Sinne zwischen der ganzen Menge des Jodäthyls und einer äquivalenten Menge Alkohol stattfindet, oder nur zwischen einem Theile des ersteren und einer äquivalenten Menge Alkohol; ob die bei dieser Einwirkung sich bildende Jodwasserstoffsäure wiederum Jodäthyl bilden kann oder mufs, damit der Procefs der Aetherbildung sich fortsetze; endlich, ob das unzersetzt gebliebene Jodäthyl oder die entstandene Jodwasserstoffsäure zusammen oder einzeln zur Bildung von Aether beitragen. Um die Beantwortung dieser Fragen vorzubereiten, hat Reynoso noch besondere Versuche über die Einwirkung sehr verdünnter wässeriger Jodwasserstoffsäure auf Alkohol und von Jodäthyl

auf wässerigen Alkohol angestellt. In ersterer Beziehung ergab sich, dafs Jodwasserstoffsäure in sehr verdünnter wässeriger Lösung bei der Einwirkung auf Alkohol (bei 12- bis 14stündigem Erhitzen auf 200°) stets Aether und zugleich etwas Jodäthyl bildet; in letzterer, dafs bei dem Erhitzen von Jodäthyl und wässerigem Alkohol auch Aether entsteht, dem noch etwas Jodäthyl beigemischt ist. Stets ist die Bildung von Aether hier von der Anwesenheit von Jodäthyl begleitet. Die Menge des Jodäthyls, welche sich nach beendigter Einwirkung vorfindet, ist um so kleiner, je mehr Wasser zugesetzt war, und um so gröfser, je mehr Alkohol zugesetzt war.

Einwirkung von Chlormetallen auf Alkohol. — Dem in dieser Beziehung bereits bekannten hat Reynoso die folgenden Ergebnisse seiner Versuche hinzugefügt, bei welchen immer nahezu gleiche Gewichtsmengen Chlormetall und (98-procentiger) Alkohol (15 Grm. von jedem) angewendet und bei den angegebenen Temperaturen während 7 bis 8 Stunden erhitzt wurden. — Krystallisirtes Manganchlorür ätherificirt, ohne selbst zersetzt zu werden, den Alkohol vollständig, wenn es mit ihm bis zu 240° erhitzt wird. Chlorkobalt, welches sich in dem Alkohol leicht zu blauer Flüssigkeit löst, bedingt bei 240° gleichfalls den Uebergang des Alkohols in Aether, doch weniger vollständig als die vorhergehende Chlorverbindung; auch es erleidet dabei keine Veränderung. Chlornickel bringt unter denselben Umständen theilweise Aetherificirung des Alkohols hervor, geht aber dabei theilweise in unlösliches grünlichgelbes basisches Chlorid über. Auch Chlorcadmium ätherificirt bei 240° den Alkohol theilweise, ohne selbst eine Veränderung zu erleiden. Bei allen vorhergehenden Versuchen fand keine Schwärzung des Inhalts der Röhre, keine Gasentwickelung bei dem Oeffnen derselben statt. Unter allen Chlormetallen zeigt das Mangan-

chlorür am stärksten und deutlichsten die Wirkung, in höherer Temperatur den Alkohol zu Aether umzuwandeln. — Krystallisirtes Eisenchlorür ätherificirt den Alkohol bei 240° vollständig; der Inhalt der Röhre schwärzt sich nicht, bei dem Oeffnen derselben findet eine schwache Gasentwickelung statt; die feste Masse in der Röhre besteht aus krystallisirtem Eisenchlorür und einer weifsen strahlig krystallisirten Substanz, die in Wasser unlöslich ist und in kochendem Wasser zu einem schwarzen Pulver wird. Auch krystallisirtes Zinnchlorür verwandelt den Alkohol bei 240° vollständig in Aether; die in der Röhre enthaltene Flüssigkeit ist nach Beendigung des Versuchs in zwei Schichten getheilt, deren obere klar ist und aus Aether besteht, während die untere milchig ist; bei dem Oeffnen der Röhre entweicht Gas, und das Zinnchlorür ist theilweise zersetzt. Kupferchlorür mit Alkohol auf 240° erhitzt bildet nur eine geringe Menge Aether. Quecksilberchlorid, mit Alkohol auf 200 bis 240° erhitzt, zersetzt sich, die Masse schwärzt sich stark und bei dem Oeffnen der Röhre entwickelt sich viel Gas; auch hier liefs sich die Bildung von Aether nachweisen. Bei dem Erhitzen von salzsaurem Morphin oder salzsaurem Cinchonin mit Alkohol auf 200° tritt Schwärzung ein; bei dem Oeffnen der Röhre entweicht kein Gas und die Flüssigkeit enthält geringe Mengen Aether.

Reynoso hält für die wahrscheinlichste Ansicht, um die Bildung von Aether aus Alkohol durch Chlormetalle ohne Zuziehung von Contactwirkungen oder der katalytischen Kraft zu erklären, dafs immer der vorhandene Alkohol oder vorhandenes Wasser, oder beide Körper, bei der für die Aetherificirung nöthigen Temperatur aus dem Chlormetall etwas Salzsäure frei werden lasse, welche dann die Bildung von Aether veranlasse (vgl. S. 100) und nach beendigtem Versuch (bei dem Erkalten) sich wieder mit dem entstandenen basi-

schen Chlorid oder dem Metalloxyd verbinde, wenn dasselbe nicht bei der höheren Temperatur unlöslich in der Säure geworden ist.

Einwirkung von Brom- und von Jodmetallen auf Alkohol. — Bromcadmium bildet, mit Alkohol auf 240° erhitzt, eine kleine Menge Aether; der Inhalt der Röhre schwärzt sich nicht und bei dem Oeffnen derselben findet keine Gasentwickelung statt. Quecksilberbromid zersetzt sich bei dem Erhitzen mit Alkohol auf 240°; die Masse schwärzt sich stark; bei dem Oeffnen der Röhre entweicht viel Gas, und die Bildung von etwas Aether läfst sich nachweisen. — Ueber die Einwirkung des Jodquecksilbers auf Alkohol hatte Reynoso schon früher*) Mittheilung gemacht. Jodcadmium ätherificirt den Alkohol bei 240° theilweise, ohne dafs es dabei verändert würde; die Masse schwärzt sich nicht und bei dem Oeffnen der Röhre findet keine Gasentwickelung statt.

Einwirkung der Schwefelsäure auf Alkohol. — Wie bei allen hier zu besprechenden Versuchen Reynoso's liefs derselbe auch die Schwefelsäure und den Alkohol in zugeschmolzenen Röhren auf einander einwirken. Es zeigte sich, dafs die Concentration der Säure, die Temperatur, die Dauer der Einwirkung und das Mischungsverhältnifs der Säure und des Alkohols von wesentlichem Einflufs auf die Einwirkungsresultate sind.

Bei Versuchen mit Schwefelsäure von verschiedener Concentration (von SO_3, HO bis zu Säure, die nur ½ pC. SO_3 enthielt), welche mit Alkohol in wechselnden Verhältnissen gemischt bis zu 100 bis 200° erhitzt wurde, ergab sich, dafs die Temperatur um so höher zu steigern und die Einwirkung um so länger zu unterhalten war, je verdünnter die Säure. Bei der Einwirkung können sich ölbildendes Gas, Weinöle,

*) Diese Annalen XCII, 350.

Aetherschwefelsäure und Aether bilden; der Alkohol kann auch die Schwefelsäure unter Bildung von schwefliger Säure zersetzen. Ist der Alkohol in grofsem Ueberschusse vorhanden, so bilden sich im Allgemeinen nur Aetherschwefelsäure und Aether. Ist die Schwefelsäure im Vergleich zu dem Alkohol in grofsem Ueberschufs vorhanden und die Temperatur hoch oder die Einwirkung bei niedrigerer Temperatur lange andauernd, so bildet sich nur wenig Aether. Bei hoher Temperatur tritt unter den Einwirkungsproducten das ölbildende Gas auf; bei 100 bis 120° bildet sich dieses Gas niemals, aber schweflige Säure kann sich bei diesen Temperaturen bilden. — Um eine erhebliche Menge Aether zu erhalten mufs man, auf welche Temperatur man dann auch erhitzt, eine Mischung von viel Alkohol und wenig Schwefelsäure anwenden. Reynoso untersuchte die Bildung von Aether zwischen 100 und 200° unter Anwendung von Schwefelsäure von sehr verschiedener Concentration, innerhalb der Grenzen SO_3, HO und Säure mit $\frac{1}{5}$ pC. SO_3; durch Abänderung des Verhältnisses, in welchem die Säure mit Alkohol gemischt wurde, und der Dauer der Einwirkung bei verschiedenen Temperaturen erhielt er mit allen diesen Concentrationsgraden und bei allen Temperaturen (auch schon bei 100°) Aether. — Das ölbildende Gas entsteht, wie schon bemerkt, stets nur bei etwas höheren Temperaturen; es tritt nicht bei allen den Temperaturen auf, bei welchen die Bildung von Aether statt hat; für seine Entstehung ist die Anwesenheit concentrirter Säure nicht nothwendige Bedingung, sondern man kann es auch mit verdünnterer Säure erhalten, wenn nur die Temperatur hoch genug ist, die Einwirkung lange genug unterhalten wird und die Säure in grofsem Ueberschufs gegen den Alkohol vorhanden ist. — In der bei weitem gröfsten Mehrzahl der Versuche, wo Schwefelsäure und Alkohol zur Einwirkung gebracht wurden, fand sich Aetherschwefelsäure

in gröfserer oder geringerer Menge. Nur bei den Versuchen, wo die die Bildung von Aether bewirkende Schwefelsäure sehr verdünnt war, liefs sich keine Aetherschwefelsäure nachweisen. Da, wo die letztere sich bildete, schien ihre Menge im geraden Verhältnifs zu der Menge der Schwefelsäure zu stehen, die zur Aetherbildung angewendet wurde.

Einwirkung schwefelsaurer Salze auf Alkohol. — Die bei den folgenden Versuchen angewendeten schwefelsauren Salze waren krystallisirt (nicht getrocknet); sie wurden zu gleichen Theilen mit 98procentigem Alkohol in Röhren eingeschmolzen und erhitzt. — Schwefelsaure Magnesia bewirkt bei dem Erhitzen mit Alkohol auf 240° die Bildung einer nur kleinen Menge Aether, ohne dafs indessen andere secundäre Zersetzungsproducte entständen; das Salz wird dabei nicht verändert. Dasselbe ist der Fall bei Anwendung von schwefelsaurem Manganoxydul, schwefelsaurem Eisenoxydul, schwefelsaurem Zinkoxyd, schwefelsaurem Cadmiumoxyd und schwefelsaurem Kobaltoxydul; namentlich aber bewirkt das schwefelsaure Uranoxyd bei 240° Aetherbildung, ohne sich selbst dabei zu verändern und ohne dafs ein bei dem Oeffnen der Röhre ausströmendes Gas sich bildete. — Die folgenden schwefelsauren Salze bewirken auch Aetherbildung, werden aber dabei selbst verändert. So ätherificirt das schwefelsaure Nickeloxydul bei 240° den Alkohol, ist aber dann theilweise zu einem in Wasser unlöslichen basischen Salz umgewandelt. Schwefelsaures Kupferoxyd bildet mit Alkohol auf 240° erhitzt Aether, aber zugleich eine grofse Menge Gas; es selbst wird dabei zersetzt und theilweise zu Kupfer reducirt. Schwefelsaure Thonerde ätherificirt bei 200 oder 240° den Alkohol vollständig, ohne gleichzeitige Bildung von Gas; nur ein kleiner Theil jenes Salzes wird dabei zu unlöslicher basisch-schwefelsaurer Thonerde. Bei dem Erhitzen der schwefelsauren Salze von Ammoniak, Kali, Natron und Kalk mit

Alkohol auf 240° ergab sich bezüglich der Aetherbildung kein bestimmtes Resultat. Schwefelsaures Eisenoxyd bildet mit Alkohol bei 240° Aether, zugleich aber eine grofse Menge Gas (darunter schweflige Säure), und wird dabei zersetzt. Thonerdekalialaun ätherificirt bei 200° den Alkohol vollständig, ohne gleichzeitige Bildung von Gas; aber der Alaun wird dabei zum Theil zersetzt und hinterläfst bei nachherigem Kochen mit Wasser eine kleine Menge basisch-schwefelsaurer Thonerde. Wird der Alaun mit Alkohol auf 240° erhitzt so tritt gleichfalls Aetherbildung, aber zugleich weiter gehende Einwirkung ein; bei dem Oeffnen der Röhre strömen Gase mit Heftigkeit aus, und der feste Theil des Inhalts der Röhre hinterläfst bei dem Kochen mit Wasser eine gröfsere Menge basisch-schwefelsaurer Thonerde, als diefs nach dem Erhitzen auf 200° der Fall ist. Auch der Thonerdeammoniakalaun ätherificirt bei 200° den Alkohol vollständig, ohne dafs sich dabei Gase bildeten, und hinterläfst bei nachheriger Behandlung mit Wasser etwas basisch-schwefelsaure Thonerde; wird der Thonerdeammoniakalaun mit Alkohol auf 240° erhitzt, so sind die Resultate dieselben wie bei dem Erhitzen auf 200°. Eisenalaun ätherificirt bei 240° den Alkohol vollständig, doch unter Bildung einer solchen Menge Gas, dafs bei dem Oeffnen der Röhre eine starke Explosion entsteht; der Eisenalaun bleibt dabei theilweise unverändert, theilweise wird er zu unlöslichem röthlichgelbem basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd. Chromalaun ätherificirt gleichfalls bei 240° und selbst schon bei 200° den Alkohol vollständig, ohne gleichzeitige Bildung von Gasen; der feste Theil des Inhalts der Röhre löst sich, wenn auf 200° erhitzt wurde, vollständig in Wasser, wenn auf 240° erhitzt wurde unter Zurücklassung eines unerheblichen grünlichen Rückstandes.

Bezüglich der Aetherbildung durch neutrale schwefelsaure Salze neigt Reynoso folgender Erklärungsweise zu.

Durch die Einwirkung des Wassers oder des Alkohols auf das Salz bei der Temperatur, bei welcher die Aetherbildung vor sich geht, könne eine kleine Menge Schwefelsäure frei werden, die dann Aetherschwefelsäure bilde, welche durch Einwirkung auf den Alkohol oder bei Zersetzung durch die Hitze Aether und wiederum freie Schwefelsäure gebe. Bei dem Erkalten trete die Schwefelsäure dem basischen Salz, das bei ihrer Ausscheidung entstanden, wieder zu, wenn nicht dieses basische Salz selbst in der Hitze seine Löslichkeit in Säuren verloren habe.

Ueber das Bor;

von *F. Wöhler* und *H. Sainte-Claire Deville.*

Es ist bemerkenswerth, dafs die meisten chemisch-unzerlegbaren Körper — diejenigen wenigstens, welche vollständig untersucht sind — sich uns in gut characterisirten Formen zeigen. Das Bor allein, welches sich zwischen den Kohlenstoff und das Silicium stellt, die doch beide sehr vollkommene Krystalle bilden, machte bisher eine Ausnahme von dieser Regel. Nach Untersuchungen, welche jeder von uns für sich begann und die wir dann gemeinschaftlich beendigten, findet diese Ausnahme nicht mehr statt, und wir können jetzt beweisen, dafs das Bor in drei verschiedenen Zuständen existirt und so dieselben Analogieen mit dem Kohlenstoff, welche auch das Silicium zeigt, aber in noch höherem Grade darbietet *).

1) *Krystallisirtes oder diamantartiges Bor.* — Diese sehr sonderbare Substanz wurde in Form durchsichtiger Krystalle

*) Die der gewöhnlichen Kohle entsprechende Modification des Bors wurde durch Gay-Lussac und Thénard entdeckt, welche Kalium auf Borsäure einwirken liefsen.

erhalten, welche bald granatrothe, bald honiggelbe Farbe zeigten, ohne dafs indessen die Farbe als eine wesentliche zu betrachten wäre; sie könnte, wie die der Edelsteine, auf einem Gehalt an sehr kleinen Mengen von Beimischungen, namentlich von Silicium oder von Kohlenstoff oder selbst von amorphem Bor, beruhen. Man kann defswegen erwarten, dafs das krystallisirte Bor auch noch farblos erhalten werden wird.

Das Bor besitzt Glanz und Lichtbrechungsvermögen in solchem Grade, dafs seine Krystalle in diesen Beziehungen nur dem Diamant vergleichbar sind. Es beruht auf diesem so äufserst hohen Lichtbrechungsvermögen, dafs Krystalle von allzu beträchtlicher Dicke, als dafs sie das Licht noch hindurchgehen liefsen, Metallglanz zeigen. Es ist zu vermuthen, dafs, wenn man das Bor farblos und in grofsen Krystallen erhalten könnte, es ganz das Aussehen des Diamants und die an diesem Edelsteine durch Reflexion und Refraction bewirkten Lichteffecte zeigen würde.

Eine andere wichtige Aehnlichkeit bietet die Härte des Bors. Bekanntlich ist der Diamant der bei weitem härteste unter allen Körpern und ritzt er den Corund oder orientalischen Rubin, welcher bezüglich der Härte zunächst auf ihn folgt. Das Bor aber ritzt auch den Corund mit gröfster Leichtigkeit, so dafs ein geschnittener Sapphir bei der Behandlung mit Borstaub äufserst rasch seine Kanten und Ecken verlor und auf den Flächen geritzt wurde. Ein geschnittener Diamant, mit welchem man die Borkrystalle auf einer Unterlage von polirtem Quarz zerdrückte, wurde an allen Berührungsstellen schwach angegriffen. Dieser Versuch, nach welchem dem Bor eine der des Diamants vergleichbare Härte zukommt, wird später durch genauere Untersuchungen, welche Herr Froment, der geschickte Mechaniker, anstellen will, vervollständigt werden. Bis jetzt mufs das Bor als der härteste unter allen Körpern, oder mindestens als dem Diamant an Härte am nächsten kommend betrachtet werden.

Die Krystallform des Bors mufs noch bestimmt werden. Wir erhielten oft ziemlich grofse Borkrystalle, aber bei genauerer Betrachtung ergab es sich, dafs sie verwickelt zusammengesetzte Verwachsungen sehr vieler und kleiner, regelmäfsig vereinigter Krystallindividuen waren. Ihr Verhalten im polarisirten Lichte, wo sie zwischen zwei Nicol'schen Prismen die Helligkeit wieder herstellen, scheint allerdings dafür zu sprechen, dafs die Krystallform nicht dem regulären Systeme angehöre. Aber bei einer Substanz, welche das Licht so stark bricht und aus einer grofsen Zahl regelmäfsig geordneter Kryställchen besteht, kann in dieser Beziehung immer noch ein Zweifel bleiben, so beweisend das angeführte Verhalten auch unter anderen Umständen ist.

Das pulverförmige Bor, welches zu erhalten nach dem Berzelius'schen Verhalten fast unmöglich ist, wurde durch Herrn Despretz mittelst der galvanischen Batterie geschmolzen. Die durch ein Knallgasgebläse hervorgebrachte Hitze war nicht genügend, Schmelzen in bemerkbarer Weise zu bewirken.

Das krystallisirte Bor widersteht bei starkem Erhitzen der Einwirkung des Sauerstoffs; bei der Temperatur, bei welcher der Diamant verbrennt, oxydirt es sich indessen, doch nur oberflächlich, denn die sich bildende, leicht wahrnehmbare dünne Schichte Borsäure verhindert weitere Einwirkung des Sauerstoffs auf die noch unoxydirte Substanz.

Das Chlor wirkt hingegen mit bemerkenswerther Energie auf das Bor ein, welches sich bei Rothglühhitze in einer Atmosphäre von Chlorgas entzündet und zu gasförmigem Chlorbor wird; es ist nicht leicht, das Chlor so trocken anzuwenden, dafs sich bei diesem Versuch nicht etwas Rauch bemerkbar mache, und man sieht sich auch etwas Borsäure abscheiden, die von dem Chlor beigemengtem Wasser und Luft gebildet wird. Krystallisirtes Bor verbrennt so im Chlorgas

ohne Rückstand, und man beobachtet dabei ein ähnliches anscheinendes Aufschwellen der Krystalle, wie es der Diamant bei seiner Verbrennung in Sauerstoff nach Dumas' Wahrnehmung zeigt.

Vor dem Löthrohr zwischen zwei Platinblechen erhitzt bewirkt es sofort das Schmelzen des Metalls, indem sich nicht schwer schmelzbares Borplatin bildet*).

Alle Säuren zeigen, im reinen Zustande oder gemischt angewendet, weder in der Kälte noch bei dem Erhitzen Einwirkung auf das Bor. Nur bei starker Rothglühhitze wird es durch saures schwefelsaures Kali zu Borsäure umgewandelt, unter gleichzeitiger Entwickelung von schwefliger Säure.

Durch siedende concentrirte Aetznatronlösung wird es nicht angegriffen. Aber Natronhydrat NaO, HO und kohlensaures Natron lösen es bei Rothglühhitze langsam auf. Salpetersaures Kali scheint bei dieser Temperatur nicht merklich auf das krystallisirte Bor einzuwirken. Dieses ist somit unter allen Elementen dasjenige, welches durch chemische Agentien am schwierigsten angegriffen wird.

Zur Darstellung des krystallisirten Bors schmilzt man in einem Kohlentiegel 80 Grm. Aluminium in dicken Stücken und 100 Grm. geschmolzene und zerkleinerte Borsäure zusammen. Der Kohlentiegel wird, unter Ausfüllung der Zwischenräume, in einen Graphittiegel gesetzt, und das Ganze in einen Windofen gebracht, in welchem man die zum Schmelzen des Nickels nöthige Hitze leicht hervorbringen kann. Man erhitzt während 5 Stunden so stark als möglich, und entfernt stets die Schlacken, welche den Rost des Ofens verstopfen könnten. Nach dem Erkalten zerschlägt man den Tiegel; man findet dann in ihm zwei deutlich getrennte Schichten, deren eine glasig ist und aus Borsäure und Thonerde besteht, während

*) Wir haben merkwürdige Legirungen von Bor, Platin und Palladium erhalten.

die andere metallartig, blasig und eisengrau aussieht, und mit leicht erkennbaren kleinen Krystallen von Bor besetzt ist. Letztere Schichte besteht aus Aluminium, das seiner ganzen Masse nach von krystallisirtem Bor durchdrungen ist.

Die metallartig aussehende Schichte wird mit siedender Natronlauge von mittlerer Concentration behandelt, welche das Aluminium auflöst, dann zur Beseitigung des Eisens mit kochender Salzsäure, und zuletzt mit einer Mischung von Flufssäure und Salpetersäure, um die Spuren von Silicium wegzunehmen, welche nach Behandlung des Bors mit Natron dem ersteren noch beigemengt sein könnten.

Das so erhaltene Bor ist noch nicht ganz rein; es enthält Thonerdeplättchen beigemengt, die man mechanisch auslesen kann, deren Entfernung durch chemische Mittel uns indessen noch nicht gelang.

Wenn man die glasartige Schichte mit Wasser kocht, giebt sie an dieses viel Borsäure ab, und eine gallertartige Substanz entsteht, welche fast reine Thonerde ist. Diese Abscheidung der Borsäure von der Thonerde steht vollkommen mit den Beobachtungen in Einklang, welche H. Rose bezüglich der Einwirkung des Wassers auf borsaure Salze mit unlöslichen Basen machte.

2) *Graphitartiges Bor.* — Das Aluminium löst nur wenig Bor auf. Nur eine geringe Menge des letzteren in der Form, welche wir graphitartiges Bor nennen, erhält man, wenn man, nach den für die Darstellung des graphitartigen Siliciums beschriebenen Methoden, eine Legirung von Aluminium und Bor in einer Säure löst. Etwas graphitartiges Bor erhält man bei der vorhergehenden Versuchsweise und kann es dann von dem krystallisirten Bor leicht trennen, da das graphitartige in Wasser suspendirt bleibt. Leicht läfst sich das graphitartige Bor erhalten, indem man Fluorborkalium mit Aluminium behandelt und als Flufsmittel ein Gemenge von gleichen

Theilen Chlorkalium und Chlornatrium zusetzt; man erhält alsdann kleine Massen von Boraluminium, welche bei dem Auflösen in Salzsäure das Bor in der graphitartigen Modification hinterlassen; die Blättchen sind oft hexagonal, etwas röthlich, sie haben den Glanz und die Form des natürlichen Graphits und des graphitartigen Siliciums. Das graphitartige Bor ist immer undurchsichtig.

Amorphes Bor. — Es bildet sich auch bei der Darstellung des krystallisirten Bors; es genügt hierfür, dafs ein kleines Aluminiumkügelchen sich mit einer grofsen Menge von Borsäure zusammen befunden hat. Dann geht die Einwirkung sehr rasch vor sich; das Aluminium kann das Bor nicht in dem Mafse, als es frei wird, auflösen, und man erhält nach beendigter Einwirkung des Natrons und der Säuren eine hell-chocoladebraune Substanz, welche alle die Eigenschaften zeigt, die Gay-Lussac, Thénard und Berzelius dem amorphen Bor, wie sie es kannten, zuschrieben.

Sammelt man das amorphe Bor auf einem Filter, so brennt alles Bor, was dem Filtrirpapier anhängend blieb, nach dem Trocknen bei dem Anzünden des Papiers mit bemerkenswerther Leichtigkeit und starkem Glanz. Das graphitartige Bor hingegen widersteht der durch die Verbrennung des Papiers hervorgebrachten Hitze und man findet es unverändert in der Asche. Dieser so einfache Versuch läfst den Unterschied, welcher zwischen diesen beiden Modificationen des Bors besteht, deutlich sehen.

Wir schliefsen aus den hier mitgetheilten Thatsachen, dafs das Bor noch näher als das Silicium zu dem Kohlenstoff gestellt werden mufs, welchem es namentlich nach seinen physikalischen Eigenschaften in den Modificationen, die dem Diamant, dem Graphit und der gewöhnlichen Kohle entsprechen, nahe steht.

Ueber das Thymianöl und das Thymol; nach *A. Lallemand.*

Lallemand hat in den letzten Jahren eine Reihe von Untersuchungen über das Thymianöl und einen in demselben enthaltenen Körper, das Thymol, ausgeführt. Die Resultate seiner Mittheilungen, deren erste schon 1853 erfolgte, sind in dem Folgenden zusammengestellt.

Er fand zunächst *), dafs das Thymianöl aus einem sauerstoffhaltigen Körper, dem *Thymol* $C_{20}H_{14}O_2$, und einem mit dem Terpentinöl isomeren Kohlenwasserstoff, dem *Thymen*, besteht. Das, ungefähr die Hälfte des Thymianöls ausmachende, Thymol krystallisirt bei längerem Stehen des Oels zum kleinen Theil in schiefen rhombischen Prismen heraus. Es geht mit Kali und Natron Verbindungen ein, welche ein Mittel abgeben, es aus dem Thymianöl vollständiger abzuscheiden. Bei der Destillation dieses Oels geht ein Theil bei 175 bis 180°, ein anderer bei 225 bis 235° vorzugsweise über; der letztere besteht fast nur aus Thymol, und auch aus der bei 185 bis 225° übergegangenen Portion kann man das darin enthaltene (mehr als ein Drittheil derselben betragende) Thymol gewinnen durch Schütteln des Destillats mit concentrirter Natronlösung, Abgiefsen des sich nicht lösenden Theils des Oels, Verdünnen der alkalischen Flüssigkeit mit Wasser und Abscheiden des Thymols mittelst Salzsäure. Selbst aus dem flüchtigsten Theile des Thymianöls läfst sich auf diese Weise Thymol darstellen. Wird dieser Theil wiederholt über Aetzkali rectificirt, so erhält man sauerstofffreies Thymen, welches mit dem Terpentinöl gleiche Zusammensetzung und gleiche Dampfdichte besitzt, angenehm nach Thymian riecht, die Polarisationsebene des Lichtes nicht dreht und mit Chlorwasserstoff eine flüssige Verbindung bildet.

*) Compt. rend. XXXVII, 498.

Das Thymol krystallisirt aus seiner alkoholischen Lösung in Tafeln; es riecht angenehm nach Thymian, schmeckt stechend und pfefferartig, schmilzt bei 44°, kann nach dem Schmelzen noch bei gewöhnlicher Temperatur lange flüssig bleiben, ist ohne Zersetzung bei 230° flüchtig, löst sich reichlich in Alkohol und in Aether, wenig in Wasser; es dreht die Polarisationsebene des Lichtes nicht; seine Dampfdichte entspricht für die Formel $C_{20}H_{14}O_2$ einer Condensation auf 4 Volume. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet es bei gelinder Erwärmung eine Lösung, die bei dem Erkalten zu einer krystallinischen, in Wasser leicht löslichen Masse wird; letztere giebt mit kohlensaurem Bleioxyd oder kohlensaurem Baryt gesättigt lösliche krystallisirbare Salze von der Zusammensetzung RO, $C_{20}H_{13}S_2O_7$. Das Thymol wird durch Chlor schon im zerstreuten Lichte angegriffen, wobei sich Chlorwasserstoff entwickelt, und nach beendigter Einwirkung bleibt eine zähe, gelbliche, campherartig riechende Flüssigkeit $C_{20}H_8Cl_6O_2$.

Eine spätere Mittheilung Lallemands*) betraf die Einwirkung oxydirender Agentien auf das Thymol. Er fand, dafs sich hierbei ein dem Chinon analoger, als *Thymoïl* bezeichneter Körper bildet. Zur Darstellung desselben wird das Thymol mit überschüssiger Schwefelsäure gemischt und die mit dem 5- bis 6fachen Volum Wasser verdünnte Flüssigkeit in einer Retorte zu überschüssigem Manganhyperoxyd gebracht; es tritt starke Wärmeentwickelung ein, und bei der Destillation gehen neben Wasser mit etwas Ameisensäure orangegelbe Oeltröpfchen über, welche alsbald erstarren und Thymoïl sind. Dieses wird durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol oder besser aus einer Mischung von Alkohol und Aether gereinigt. Es riecht sehr stark und aromatisch, ist wenig löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, in welcher letzteren Lösung es sich aber

*) Compt. rend. XXXVIII, 1022.

mit der Zeit zu verändern scheint; es krystallisirt in orangegelben vierseitigen Blättern, schmilzt bei 48° zu dunkelgelber Flüssigkeit, stöfst bei 100° reichliche Dämpfe aus, sublimirt bei stärkerem Erhitzen bei 235° sehr reichlich, während ein Theil sich zersetzt und einen dunkelrothen öligen Rückstand bildet, welcher zu einer violetten Masse erstarrt. Das Thymoïl wird durch rauchende Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure in der Kälte gelöst, und durch Wasser aus diesen Lösungen unverändert abgeschieden; durch längere Einwirkung der Säuren oder durch Hitze wird es verändert. Chlor wirkt langsam und nur in der Wärme auf das Thymoïl ein, unter Bildung chlorhaltiger Substitutionsproducte. Ammoniak und die Alkalien in wässeriger Lösung lösen es allmälig unter schwarzrother Färbung. Wässerige schweflige Säure färbt es zuerst dunkelviolett und verwandelt es im Laufe einiger Tage in eine weifse, in heifsem Wasser etwas lösliche, in Alkohol und in Aether leicht lösliche Substanz, welche bei dem Abkühlen der verdünnten alkoholischen Lösung in kleinen farblosen vierseitigen Prismen krystallisirt; diese Substanz wird von Lallemand als *Thymoïlol* bezeichnet und als dem farblosen Hydrochinon entsprechend betrachtet. Das Thymoïlol wirkt auf das Thymoïl in ähnlicher Weise ein, wie das farblose Hydrochinon auf das Chinon. Bei Mischung der Lösungen gleicher Gewichte Thymoïl und Thymoïlol in siedendem Alkohol tritt sogleich dunkelrothe Färbung ein, und bei dem Erkalten scheiden sich prismatische Krystalle einer als *Thymeïd* bezeichneten Verbindung aus, die im durchgelassenen Lichte violette Farbe, im reflectirten Lichte metallglänzende Bronzefarbe zeigen. Das farblose Thymoïlol giebt bei Einwirkung oxydirender Agentien (Eisenchlorid, verdünnte Salpetersäure, Chlorwasser) violettes Thymeïd und Thymoïl. Diese Verbindungen betrachtet Lallemand als dem farblosen und dem grünen Hydrochinon und dem Chinon homolog; und giebt ihnen folgende Formeln (die

Analysen sind nicht mitgetheilt, die Entstehung von Thymoïl $C_{24}H_{18}O_4$ aus Thymol $C_{20}H_{14}O_2$ nicht erklärt) :

Thymoïl $C_{24}H_{16}O_4$ entspreche dem Chinon $C_{12}H_4O_4$

Thymeïd $C_{24}H_{17}O_4$ entspreche dem grünen Hydrochinon $C_{12}H_5O_4$

Thymoïlol $C_{24}H_{18}O_4$ entspreche dem farblosen Hydrochinon $C_{12}H_6O_4$.

An diese früheren Angaben Lallemand's über das Thymol *) schliefsen sich nun neuere **) über einige Derivate dieses Körpers und eine mit dem Sumpfgas polymere Verbindung. Lallemand theilt in dieser Beziehung Folgendes mit :

Das Thymol $C_{20}H_{14}O_2$ ist dem Phenol $C_{12}H_6O_2$ homolog, und den Derivaten des Phenols entsprechende Verbindungen lassen sich aus dem Thymol darstellen. Namentlich entstehen aus dem letzteren durch Einwirkung von Salpetersäure zwei Nitrosäuren, welche dem Dinitrophenol und dem Trinitrophenol homolog sind.

Die directe Einwirkung der Salpetersäure, sei diese verdünnt oder concentrirt, ist stets lebhaft und unregelmäfsig; welche Vorsichtsmafsregeln man auch nehmen mag, bilden sich doch immer harzartige Producte und Oxalsäure. Um die *Dinitrothyminsäure* rein zu erhalten, mufs man Salpetersäure tropfenweise zu einer wässerigen Lösung von Sulfothyminsäure (vgl. S. 120) oder einem sulfothyminsauren Salze setzen; die Flüssigkeit erhitzt sich, und es schlägt sich ein röthliches Oel nieder, welches bald erstarrt. Die auf diese Art dargestellte Dinitrothyminsäure, $C_{20}H_{11}N_2O_9$, HO, schmilzt bei 55°, ist sehr wenig löslich in Wasser, nach jedem Verhältnifs löslich in Alkohol und in Aether. Sie giebt Salze, welche nadelförmig krystallisiren, in Wasser nur wenig löslich sind und sich durch ihr Vermögen zu färben auszeichnen. Namentlich das dinitrothyminsaure Kali ist nur wenig löslich

*) Hinsichtlich der Uebereinstimmung des Thymols mit dem Stearopten von Ptychotis Ajowan u. a. vgl. diese Annalen XCVIII, 314 f.

**) Compt. rend. XLIII, 375.

in Wasser; es ist orangegelb oder rubinroth, je nachdem es wasserhaltig oder wasserfrei ist.

Die *Trinitrothyminsäure* $C_{20}H_{10}N_3O_{13}$, HO, welche mit dem Trinitrophenol (der Pikrinsäure) homolog ist, wird erhalten durch Lösen der Dinitrothyminsäure in einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure mit wenig Salpetersäure, wobei eine stärkere Erhitzung sorgfältigst zu vermeiden ist; auf Zusatz von Wasser zu der Flüssigkeit schlägt sich dann die Trinitrothyminsäure in gelblich-weifsen Flocken nieder. Aus der Lösung in siedendem Wasser krystallisirt sie in schönen citrongelben Nadeln; sie schmilzt bei 110° und zersetzt sich plötzlich bei einer höheren Temperatur. Die trinitrothyminsauren Salze sind löslicher als die dinitrothyminsauren, gelb oder blafs-orangegelb gefärbt, und zersetzen sich alle gegen 150° unter Explosion.

Bei Einwirkung des Chlors auf das Thymol entstehen gleichfalls krystallisirbare Verbindungen. Lallemand giebt an, früher das dreifach-gechlorte Thymol beschrieben zu haben (in seiner früheren Mittheilung beschrieb er ein Substitutionsproduct $C_{20}H_8Cl_6O_2$; vgl. S. 120); gewöhnlich bleibe bei der Einwirkung des Chlors auf Thymol die Masse flüssig, und bei längerer Einwirkung von trockenem Chlorgas erhalte man ein röthlich-gelbes, sehr zähes Oel, in welchem sich allmälig farblose harte Krystalle bilden. Letztere, durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt, seien fünffach-gechlortes Thymol $C_{20}H_9Cl_5O_2$. Dieser Körper zeigt nach Lallemand dieselbe Krystallform, wie das Thymol selbst. Er schmilzt bei 98° ohne sich zu zersetzen, und zersetzt sich gegen 200° unter Entwickelung von viel Chlorwasserstoff, welchem ein neuer Kohlenwasserstoff beigemengt ist; zugleich verdichtet sich ein fester Körper, und es bleibt ein voluminöser kohliger Rückstand.

Aus dem bei dieser Zersetzung sich entwickelnden Gas erhält man den darin enthaltenen Kohlenwasserstoff rein

wenn man es über Wasser auffängt, das den Chlorwasserstoff auflöst. Der Kohlenwasserstoff tritt übrigens nur in dem Anfang der Zersetzung auf; später entwickelt sich nur reiner Chlorwasserstoff und erst gegen das Ende der Destillation verdichtet sich in dem Hals der Retorte die feste Substanz und dann entwickelt sich auch Kohlenoxydgas. Der Kohlenwasserstoff brennt mit schöner weifser, etwas rufsender Flamme; er verbindet sich mit dem Chlor nach gleichen Volumen. Von dem ölbildenden Gas, mit welchem er nach diesen Eigenschaften verwechselt werden könnte, unterscheidet er sich durch seinen etwas lauchartigen Geruch. Sein spec. Gew. ist = 1,15; bei — 20° wird er noch nicht zu einer Flüssigkeit condensirt. Er detonirt mit Sauerstoff sehr heftig, und verbraucht davon 4 Volume unter Bildung von 2 Volumen Kohlensäure. Er besteht also aus 1 Vol. Kohlenstoffdampf und 4 Vol. Wasserstoff, zu 1 Vol. condensirt; seine Formel ist C_4H_8. Er steht somit zu dem Sumpfgas in derselben Beziehung, wie das ölbildende Gas zu dem Methylengas. Lallemand bezeichnet diesen Kohlenwasserstoff als *Biformen*.

Der feste Körper, welcher sich in dem Hals der Retorte während der Zersetzung des fünffach-gechlorten Thymols verdichtet, hat die Zusammensetzung $C_{14}H_4Cl_4O_2$. Lallemand betrachtet ihn als sich von einer mit dem Benzylalkohol isomeren und mit dem Thymol und dem Phenol homologen Verbindung $C_{14}H_8O_2$ ableitend, und ist der Ansicht, dafs man ihn als vierfach-gechlortes *Benzinol* bezeichnen könne. Er schmilzt bei 150°, und krystallisirt aus der alkoholischen oder der ätherischen Lösung in seideartigen Nadeln.

Zur Darstellung mehrerer Liter des Biformens braucht man nicht von dem reinen fünffach-gechlorten Thymol auszugehen, dessen Darstellung stets langwierig und schwierig ist. Es genügt, 30 bis 40 Grm. Thymol in eine tubulirte Retorte zu bringen und Chlor im Ueberschusse zuzuleiten

Destillirt man dann das so erhaltene zähe Product, nachdem man es vorher dem Sonnenlichte ausgesetzt hat, so erhält man 4 bis 5 Liter sehr reines Biformengas. Die übrigen Zersetzungsproducte sind alsdann andere, als bei der Destillation von reinem fünffach-gechlortem Thymol; der sich verdichtende feste Körper ist $C_{14}H_5Cl_3O_2$ oder dreifach-gechlortes Benzinol, eine bei 95° schmelzende und bei 270° unzersetzt überdestillirende Substanz; aufserdem verdichtet sich eine ziemlich grofse Menge einer bei 365° siedenden Flüssigkeit, welche die Zusammensetzung $C_{18}H_{10}Cl_2$, d. i. die des zweifach-gechlorten Cumols hat. Nach Lallemand kann man die Zersetzung *1*) des reinen fünffach-gechlorten Thymols und *2*) des eben besprochenen rohen Productes, das durch Einwirkung von Chlor auf Thymol erhalten wird und im Wesentlichen als vierfach-gechlortes Thymol zu betrachten sei, ausdrücken durch die Gleichungen:

1): $2\,C_{20}H_9Cl_5O_2 = C_{14}H_4Cl_4O_2 + H_6Cl_6 + C_4H_8 + C_2O_2 + C_{20}$;
2): $2\,C_{20}H_{10}Cl_4O_2 = C_{14}H_5Cl_3O_2 + C_9H_5Cl + H_4Cl_4 + C_2H_4 + CH_2 + C_2O_2$,

(deren letztere zu verdoppeln wäre), und er fügt hinzu, dafs aus dem fünffach-gechlorten Thymol die Zersetzungsproducte in der der ersten Gleichung entsprechenden Menge erhalten worden seien. Bei dem Erhitzen der als vierfach-gechlortes Thymol betrachteten Masse sei das gegen das Ende der Operation sich bildende Kohlenoxydgas stets mit Sumpfgas gemischt.

Das in der angegebenen Weise dargestellte Biformengas kann in eine grofse Zahl von Verbindungen übergeführt werden und giebt, wie das Propylen, einen Ausgangspunkt für neue Alkoholarten ab. Mit dem Chlor verbindet es sich, wie schon bemerkt wurde, nach gleichen Volumen; die Einwirkung ist auch im zerstreuten Lichte sehr lebhaft; das Gas wird rasch und unter beträchtlicher Wärmeentwickelung absorbirt und eine Flüssigkeit bildet sich, die specifisch schwerer ist als Wasser, einen stärkeren ätherartigen Geruch

hat als das Oel des ölbildenden Gases, und bei 102° siedet. Diese Flüssigkeit wird durch alkoholische Kalilösung augenblicklich zersetzt; es scheidet sich Chlorkalium aus, über welchem sich eine sehr flüchtige Flüssigkeit befindet. Letztere ist einfach-gechlortes Biformen, C_4H_7Cl; dasselbe siedet bei 50°, es riecht zugleich ätherartig und lauchartig. Durch Einwirkung von trockenem Chlorgas auf die aus Biformen und Chlor entstehende Verbindung und auf einfach-gechlortes Biformen erhält man die beiden Verbindungen $C_4H_3Cl_5$, ClH und $C_4H_3Cl_5$; bei länger andauernder Einwirkung des Chlors im Sonnenlichte werden diese beiden Substanzen plötzlich, ohne dafs sich intermediäre Verbindungen bildeten, zu Chlorkohlenstoff C_4Cl_6.

Das Brom verhält sich wie das Chlor. Man erhält in entsprechender Weise, wie eben angegeben wurde, die Verbinung $C_4H_8Br_2$, welche sehr stark riecht und bei 141° siedet, und die Verbindung C_4H_7Br, deren Siedepunkt bei 75° liegt.

Auch das Jod absorbirt das Biformen bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei 50°, unter Bildung einer sehr dichten, wenig beständigen Flüssigkeit, deren Formel $C_4H_8J_2$ ist. Durch trockenes Silberoxyd wird diese rasch und unter starker Wärmeentwickelung zersetzt. Läfst man die Zersetzung unter einer Schichte Wasser vor sich gehen, so ist sie gemäfsigter; es bildet sich, ohne dafs Gasentwickelung statt hätte, Jodsilber, und das Wasser enthält dann eine brennbare, an Holzgeist erinnernd riechende Flüssigkeit gelöst, die man durch Destillation und mittelst kohlensauren Kalis abscheiden kann. Ihre Menge betrug zu wenig, als dafs sie genauer hätte untersucht werden können; Lallemand giebt ihr nach Einer Analyse die Formel $C_4H_8O_2$ und bezeichnet sie als *Dimethylalkohol*. Dieselbe Substanz kann in der Art erhalten werden, dafs man einfach-gebromtes Biformen (C_4H_7Br) auf oxalsaures Silberoxyd in einer verschlossenen Röhre bei 100° einwirken läfst, wo sich Bromsilber und die oxalsaure

Aetherart des neuen Alkohols bilden, diese Aetherart durch fractionirte Destillation von dem noch unzersetzten einfach-gebromten Biformen trennt, und sie mit wässerigem Ammoniak versetzt, wo sich Oxamid ausscheidet, während die Alkoholart gelöst bleibt.

Der Aether des Dimethylalkohols kann leichter erhalten werden, durch Erhitzen des einfach-gebromten Biformens mit alkoholischer Kalilösung in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100°. Es scheidet sich eine reichliche Menge Bromkalium aus, und bei dem Oeffnen der erkalteten Röhre entweicht allmälig ein sehr dichtes Gas, welches in Wasser etwas löslich ist, mit stark rufsender weifser Flamme brennt, und stark, zugleich ätherartig und laucharlig riecht. Etwas unter 0° verdichtet sich dieses Gas zu einer Flüssigkeit. Es verbraucht bei seiner Verbrennung 7 Vol. Sauerstoff und bildet dabei 4 Vol. Kohlensäure. Es ergiebt sich hieraus die, einer Condensation auf 2 Volume entsprechende Formel C_4H_4O des Aethers des Dimethylalkohols. Der gewöhnliche Alkohol (aus der alkoholischen Kalilösung) trägt zur Bildung der neuen Aetherart Nichts bei; diese ist nicht etwa ein gemischter Aether von der Formel C_4H_6O, da ein solcher nur $6\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff zur Verbrennung verbraucht hätte.

Schwefelsäure löst das Biformengas in reichlicher Menge auf; bei dem Schütteln absorbirt sie davon nahezu das 200fache Volum. Die Säure wird dabei opalescirend, wie eine Mischung von Alkohol und Schwefelsäure. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Gas nicht wieder aus, und wenn man die Säure mit kohlensaurem Baryt sättigt, entsteht das in Wasser sehr leicht lösliche Salz einer gepaarten Säure; dieses Salz, welches man aus der Lösung in wasserfreiem Alkohol krystallisirt erhalten kann, hat die Formel $2\,SO_3$, C_4H_6O, BaO. Verdünnt man die Biformylätherschwefelsäure mit Wasser und unterwirft die Flüssigkeit wiederholt der Destillation, so zersetzt sich die Säure theilweise, und in dem Wasser ist

eine kleine Menge einer brennbaren Flüssigkeit gelöst, welche an Ruchgras erinnernd riecht und sich mit Schwefelsäure wieder zu der im Vorstehenden besprochenen Säure verbindet; diese brennbare Flüssigkeit konnte, da sie in zu geringer Menge erhalten wurde, nicht genauer untersucht werden. Aber bei der Destillation von biformylätherschwefelsaurem Baryt mit essigsaurem Natron liefsen sich einige Tropfen einer ätherartigen Flüssigkeit erhalten, die bei dem Kochen mit Kali unter Bildung von essigsaurem Kali stark den Geruch nach Ruchgras entwickelten.

Lallemand betrachtet es hiernach als bewiesen, dafs das Biformengas, wie das ölbildende Gas und das Propylengas, zwei Alkohole, durch directe Oxydation und durch Aufnahme der Elemente des Wassers, entstehen lassen kann. Er bespricht noch, dafs parallele Reihen einsäuriger Alkohole existiren, in deren entsprechenden Gliedern die Anzahl der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome dieselbe ist, während die der Wasserstoffatome sich ändert; die Alkohole mit 4 At. Kohlenstoff wären z. B.

$C_4H_4O_2$ (noch unbekannt), sich ableitend aus dem ölbildenden Gas durch Oxydation;

$C_4H_6O_2$, sich ableitend aus dem ölbildenden Gas durch Aufnahme der Elemente des Wassers;

$C_4H_8O_2$, sich ableitend aus dem Biformen durch Oxydation;

$C_4H_{10}O_2$, sich ableitend aus dem Biformen durch Aufnahme der Elemente des Wassers.

In eine andere, mit der eben angeführten parallele Reihe gehören der Allylalkohol $C_6H_6O_2$ und der Propylalkohol $C_6H_8O_2$.

Noch führt Lallemand an, dafs die Silbersalze auf die Verbindung $C_4H_8Br_2$ einwirken, und er betrachtet es als wahrscheinlich, dafs sich hierbei ein zweisäuriger Alkohol bildet, welcher dem von Wurtz entdeckten Glycol analog ist.

Ausgegeben den 31. December 1856.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CI. Bandes zweites Heft.

Ueber das Verhältnifs der Phosphorsäure zu dem Stickstoff in einigen Samen;

von *W. Mayer.*

Die Zahl der anorganischen Verbindungen, welche allgemein verbreitet im Organismus der Pflanzen vorkommen, ist eine sehr beschränkte, aber ihre Bedeutung für das Bestehen und die Entwickelung der Pflanzen ist defshalb nicht untergeordnet. Es war ein mächtiger Schritt vorwärts, als man erkannte, dafs ohne Kalk, Magnesia, Natron und Kali, ohne Kieselsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Chlor keine Vegetation bestehen könne. Durch eine grofse Zahl von Analysen hat man seit dieser Zeit die Zusammensetzung und die Menge von Pflanzenaschen zu ermitteln gesucht. Wir haben erfahren, dafs dieselbe bei verschiedenen Pflanzen und in den einzelnen Organen derselben Pflanze eine verschiedene ist. Man hat ferner den Einflufs der Mineralstoffe des Bodens auf die Zusammensetzung der Asche studirt, aber man hat fast keine Versuche gemacht, *quantitative Beziehungen zwischen einzelnen anorganischen und organischen Verbindungen, die in den Pflanzen enthalten sind, zu erforschen.* Und doch ist es ganz gewifs, dafs nicht alle mineralischen Bestandtheile einer Pflanze gleiche Bedeutung für gewisse organische Verbindungen, oder für bestimmte Gruppen solcher Verbindungen haben. Defshalb ist es unmöglich, ein bestimmtes Verhältnifs zwischen der Gesammtmenge der Asche eines

Pflanzentheiles und dem Gehalt an Eiweifsstoffen oder stärkemehlartigen Körpern aufzufinden.

Auf der anderen Seite treten eiweifsartige Stoffe nirgends in der organischen Natur auf, ohne von Phosphorsäure begleitet zu sein. Alle Säfte, die lösliches Albumin oder Caseïn enthalten, enthalten gleichzeitig Phosphorsäure und Alkalien; überall, wo Pflanzen- oder Thierfibrin abgelagert ist, findet sich phosphorsaurer Kalk und Magnesia. Dieses constante Zusammenvorkommen führt uns nothwendig zur Annahme, dafs an die Gegenwart dieser anorganischen Verbindungen das Bestehen der betreffenden organischen geknüpft sei, und es handelt sich darum, darzuthun, ob eine bestimmte Relation in den Mengen dieser Verbindungen, und welche, stattfinde.

Wenn man ferner wahrnimmt, dafs in organischen Gebilden, die vorzugsweise Albumin enthalten, das Verhältnifs zwischen Stickstoff, Phosphorsäure und Basen ein wesentlich anderes ist, als in solchen, die Legumin oder Kleber enthalten, so ist ein weiterer Schlufs der, dafs für die Bildung und die Existenz von Albumin eine andere Menge von Phosphorsäure und Basen erfordert wird, als für die Bildung von Legumin oder von Kleber. Durch das Experiment mufs festgestellt werden, innerhalb welcher Grenzen sich die Schwankungen in diesen Verhältnissen bewegen.

Albumin, Legumin oder Kleber finden sich vielleicht niemals in einer Pflanze oder einem Pflanzentheil für sich allein, und man mufs sich damit begnügen, zur Untersuchung solche vegetabilische Gebilde zu wählen, die den einen oder anderen dieser Eiweifskörper vorzugsweise enthalten.

Wie die stickstoffhaltenden Körper stehen sicherlich auch die meisten der übrigen organischen Verbindungen, aus denen die Pflanze gebildet ist, in bestimmten Beziehungen zu den anorganischen Bestandtheilen. Alle vegetabilischen Säfte und Gebilde sind Mischungen der verschiedenen organischen und

anorganischen Verbindungen, und es mangelt bis jetzt jede Methode, die wesentlichsten organischen Stoffe, die Albuminate, die Kohlenhydrate, die Pectinkörper, die Säuren direct mit einiger Schärfe zu bestimmen. Selbst bei manchen Elementarbestandtheilen, z. B. bei dem Schwefel, ist es noch gegenwärtig in vielen Fällen unmöglich, zu entscheiden, wieviel von diesem Elemente in anorganischen und wieviel in organischen Verbindungen in den Vegetabilien enthalten ist.

Alle diese Umstände wirken zusammen, um eine einigermafsen exacte Auseinandersetzung dieser verwickelten Verhältnisse unendlich zu erschweren. Sie läfst sich nur erreichen durch statistische Behandlung, indem man durch die Masse der Beobachtungen, unter allen möglichen Verhältnissen und Einflüssen ausgeführt, das Gesetzmäfsige, Individuelle von dem Zufälligen scheiden lernt.

Dagegen ist eine Einsicht in Gesetzmäfsigkeiten, die unzweifelhaft zwischen den organischen und anorganischen Bestandtheilen der Pflanzen bestehen, in wissenschaftlicher und practischer Beziehung von gleicher Tragweite. In der Cultur kommt es darauf an, nicht allein in einzelnen Pflanzengattungen und Arten gewisse Theile, gewisse Organe vorzugsweise zur Entwickelung zu bringen, sondern in diesen Theilen eine möglichst grofse Menge von bestimmten Verbindungen. In den Getreidearten will man einen hohen Gehalt an plastischen Nahrungsmitteln, bei dem Bau der Runkelrübe ein Maximum an Zucker erzielen. Es ist klar, wenn wir wissen, dafs ohne Phosphorsäure keine Eiweifskörper bestehen können, wenn wir ein Gesetz aufgefunden haben über die Mengenverhältnisse zwischen dieser Säure und den verschiedenen eiweifsartigen Körpern, so wissen wir auch, dafs man durch die Zufuhr von Ammoniaksalzen oder salpetersauren Verbindungen allein auf unseren Felder den Ertrag an Albuminaten nur dann steigern wird,

wenn diese an Phosphorsäure im Verhältnifs zu den Stickstoffverbindungen vorher einen Ueberschufs enthielten, und dafs, wenn diefs nicht der Fall war, die Zufuhr der Stickstoffverbindungen wirkungslos ist. Das Gesetz sagt uns, in welchem Verhältnifs Stickstoff und Phosphorsäure stehen und den Pflanzen geboten werden müssen.

Diese hochwichtigen Fragen sind in jüngster Zeit von Liebig in seiner „Theorie und Praxis in der Landwirthschaft" angeregt worden, und ich will im Folgenden einen kleinen und sehr bescheidenen Beitrag zu ihrer Lösung geben, der im Grunde genommen mehr dazu dienen kann, zu zeigen, wie gering noch unsere Kenntnisse auf diesem Gebiete sind und wie vieler und umfassender Untersuchungen es noch bedarf, um sie mit der Zeit einem Abschlufs entgegen zu führen.

Methode der Analyse.

Die zahlreichen Analysen, welche ich auszuführen hatte, gaben mir Veranlassung, manche Versuche über die dabei in Anwendung kommenden Methoden zu machen, und ich theile, neben der Beschreibung des Ganges der Analysen, das Wesentlichste davon mit. Fehlerhafte Methoden sind nur zu häufig der Grund, dafs man auf die Resultate vieler, namentlich der älteren Analysen keine Schlüsse bauen darf. Und ich glaube, dafs man in dieser Beziehung gerade bei Versuchen, wie die vorliegenden, nicht gewissenhaft genug sein kann. Man schliefst in der Agriculturchemie so häufig vom Kleinen auf's Grofse, und ein dem Anscheine nach unerheblicher Fehler multiplicirt sich dabei in Schrecken erregender Weise. So einfach es zu sein scheint, den Phosphorsäuregehalt eines Vegetabils zu bestimmen, so sehr mufs man auf seiner Hut sein, wenn man in zwei Aschenanalysen derselben Substanz von verschiedenen Einäscherungen diesen

Gehalt nur bis auf ¼ pC. (in der Asche) übereinstimmend zu erhalten wünscht.

Die Samen wurden sehr vorsichtig ausgelesen, zwischen einem Tuche wiederholt abgerieben und jedesmal durch Sieben von dem abgeriebenen Staube befreit. Die gereinigten Samen (Nr. 1 bis 47 incl.) liefs man sechs Wochen lang in einem trockenen Zimmer lose bedeckt in Zuckergläsern stehen, damit sich der Wassergehalt ausgleichen konnte. Nur Nr. 48 bis 56 wurden sogleich zur Analyse verwendet, da sie später eingesendet worden waren.

Zur Wasserbestimmung wurden die Samen bei 100° getrocknet, bis das Gewicht constant war. Die Einäscherung geschah in der Muffel nach dem von Strecker*) beschriebenen Verfahren. Gewogene Mengen der lufttrockenen Substanz wurden in Porcellanschalen über dem Gasbrenner bei möglichst niederer Temperatur verkohlt, die Kohle in Platinschalen gebracht und darin mit der hinlänglichen Menge einer concentrirten Lösung von Aetzbaryt befeuchtet, so zwar, dafs nach dem Austrocknen im Wasserbade jedes Körnchen mit einer Hülle von Baryt umgeben war. Die Temperatur der Muffel war eine im Tageslicht schwach sichtbare Rothglühhitze. Die Asche schmolz niemals; man konnte nach vollendeter Einäscherung die einzelnen Körner erkennen. Sie wurde in Bechergläser gebracht, darin mit rauchender Salpetersäure oder Königswasser übergossen und zur Trockne eingedampft. Diefs ist nothwendig, um geringe Mengen von Schwefelbaryum in schwefelsauren Baryt überzuführen. Die meisten nach dieser Methode bereiteten Aschen entwickeln mit Salzsäure Schwefelwasserstoff. Es scheint eine sehr kleine Quantität von Kohle, so innig mit der Asche gemischt, hinzureichen, um eine vollständige Oxydation des Schwefelbaryums

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXIII, 339.

in der Muffel zu verhindern. Die in den Bechergläsern zur Trockne gebrachte Masse wurde mit verdünnter Säure aufgenommen, längere Zeit erwärmt und abfiltrirt. Auf dem Filter war Kieselsäure, Kohle und schwefelsaurer Baryt. Das Filtrat wurde mit Ammoniak versetzt, bis eine schwache Fällung entstand; diese wurde durch einige Tropfen Salzsäure wieder gelöst, eine Mischung hinzugefügt von Weinsäure, schwefelsaurer Magnesia und Salmiak von bestimmtem Gehalte*), darauf oxalsaures Ammoniak und essigsaures Natron. Enthielt die Flüssigkeit noch Baryt, so wurde derselbe vollständig durch schwefelsaures Ammoniak ausgefällt. In solcher Weise entfernte man Baryt und Kalk, und konnte aus dem Filtrat die Phosphorsäure durch Aetzammoniak als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia niederschlagen, da das Eisenoxyd durch die Gegenwart der Weinsäure in Lösung gehalten wurde.

Die Resultate zweier nach dieser Methode ausgeführten Phosphorsäurebestimmungen in der Asche desselben Samens, aber von verschiedenen Einäscherungen, wichen um nicht mehr als 0,01 Grm. bei einem Totalgehalte von 1,20 bis 0,80 Grm. Phosphorsäure in der bei 100° getrockneten Substanz von einander ab.

Bei dem Ausziehen der Samenaschen mit verdünnter Säure blieb auf dem Filter ein Gemisch von schwefelsaurem Baryt, Kieselsäure und Kohle.

Um darin die Quantität von Schwefelsäure zu bestimmen, wurden die Filter mit ihrem Inhalte verbrannt, der weifse Rückstand mit schwefelsäurefreiem kohlensaurem Natron und einigen Körnchen Salpeter genau gemischt und diese Mischung

*) In 1000 CC. Flüssigkeit 15 Grm. Weinsäure, 6 Grm. wasserfreie schwefelsaure Magnesia und 16,5 Grm. Chlorammonium enthaltend; s. den Anhang: „über die Trennung der Phosphorsäure von dem Eisenoxyde und der Thonerde“.

auf dem Gasgebläse eine halbe Stunde lang geschmolzen. Die Schmelze wurde mit Wasser ausgelaugt und vom kohlensauren Baryt abfiltrirt. Der kohlensaure Baryt wurde oft auf einen Gehalt an schwefelsauren Baryt untersucht, ohne dafs man denselben gefunden hätte. Die alkalische Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert, die Kieselsäure auf die gewöhnliche Weise daraus abgeschieden und die Schwefelsäure durch Barytsalz gefällt.

Strecker sagt in seiner angeführten Arbeit über die Bestimmung der unorganischen Bestandtheile organischer Körper S. 368 und 369.:

„Da die vorhergehenden Versuche gezeigt haben, dafs Chlornatrium für sich bei der Temperatur der Muffel nicht verflüchtigt wird; da es ferner bekannt ist, dafs neutrale phosphorsaure Erden durch Glühen mit Kohle nicht zersetzt werden; so läfst sich erwarten, dafs durch einen Zusatz von Baryt zu der *verkohlten* organischen Substanz sowohl ein Verlust an Phosphorsäure, als auch an Chlor vermieden werden könne. Es liefse sich ferner voraussehen, dafs der in der organischen Substanz enthaltene Schwefel hierbei *vollständig* in der Form von Schwefelsäure erhalten werden könne. Schon vor längerer Zeit wurde ein Zusatz von kohlensaurem Kalk oder von Baryt zu der einzuäschernden Substanz in dem hiesigen Laboratorium bei verschiedenen Körpern angewendet, bei welchen ein Verlust von Schwefel oder Phosphor sich erwarten liefs. In der Regel wurde hierdurch ein weit gröfserer Gehalt an Schwefelsäure und Phosphorsäure gefunden. Es fehlte indefs noch der Nachweis, dafs weder ein Verlust an Chlor, noch an Phosphor bei dieser Methode stattfinde. Diefs ist jetzt geschehen.“

Die eiweifsartigen Körper liefern bei der trockenen Destillation, eben so wie bei der Fäulnifs, schwefelhaltende Producte. Bleipapier wird durch die sich entwickelnden

Dämpfe geschwärzt, auch dann, wenn sie in flachen Schalen unter vollem Zutritt der Luft verkohlt werden. Gerade so verhalten sich natürlich alle organischen Substanzen, welche Eiweifskörper enthalten. Das ist eine längst, natürlich auch Strecker bekannte Erfahrung, die ich, wenn es erforderlich wäre, durch eigene Beobachtung unterstützen könnte. In den Producten der trockenen Destillation von Kleber, sowie von Getreidekörnern, fand ich, wenn sie mit Aetzkali und Salpeter geschmolzen wurden, sehr bedeutende Mengen von Schwefelsäure. Ob die in der Retorte zurückbleibende Kohle von schwefelsäurefreien Albuminaten, wenn man so lange erhitzt, bis keine Dämpfe mehr entweichen, noch Schwefel enthält, oder nicht, diefs ist eine andere Frage, von der ich nicht glaube, dafs sie experimentell entschieden ist.

In jedem Falle ist die Art und Menge von Asche, die eine organische Substanz enthält, auf die Quantität von Schwefel, der in oxydirter oder unoxydirter Form in der Kohle zurückgehalten wird, von Einflufs. So wird man z. B. in der Asche von Blutserum mehr Schwefelsäure finden, als in dem Serum selbst enthalten ist.

Da nun bei dem Strecker'schen Verfahren die Substanz zuerst schwach verkohlt wird, bevor man sie mit Barytlösung befeuchtet, so mufs natürlich aller der Schwefel, der in den Producten der trockenen Destillation enthalten ist, verloren gehen, und es ist ganz gewifs, dafs man in der Asche eine gröfsere Quantität von Schwefelsäure finden wird, wenn die Substanz, bevor man sie mit Barytlösung befeuchtet, nicht *vollkommen* verkohlt war, als im entgegengesetzten Fall, weil den durch die Hüllen von Baryt entweichenden Destillationsproducten mindestens ein Theil ihres Schwefels entzogen wird. Auch nach dem in neuester Zeit von Hlasiwetz *)

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVII, 244.

beschriebenen Verfahren der Verbrennung ist aus den erörterten Gründen die Schwefelsäurebestimmung ungenau, d. h. sie giebt — wenigstens in sehr vielen Fällen — weder eine richtige Vorstellung von der Menge von Schwefel, der in oxydirter Form, als Schwefelsäure, in der organischen Substanz enthalten ist, noch von der Gesammtmenge des Schwefels.

Wenn man aus dem Stickstoffgehalt der Getreidearten einen Schlufs auf ihren Gehalt an Albuminaten machen darf (der immerhin annäherungsweise wahr sein wird), so läfst sich daraus auch die Quantität von Schwefel berechnen, welche diese Samen enthalten müssen. Eine solche Betrachtung zeigt auf den ersten Blick, dafs die Quantität von Schwefelsäure, die in der mit Aetzbaryt bereiteten Asche enthalten ist, in den meisten Fällen kaum dem fünften Theil der Menge des Schwefels, auf Schwefelsäure berechnet, entspricht, der in den Albuminaten der Samen enthalten sein mufs.

Nach den Bestimmungen von Rühling*) und Verdeil **) enthält der Kleber im Mittel 1,1 pC. Schwefel, das Pflanzenalbumin 0,9 pC. Nimmt man 1 pC. als den Schwefelgehalt der Albuminate im Getreide an, so ist diese Zahl eher etwas zu niedrig, als zu hoch gegriffen.

Um die Gesammtmenge des Schwefels und der Schwefelsäure mit der Menge von Schwefelsäure vergleichen zu können, die in der Asche erhalten wurde, habe ich einige Samen nach der Methode behandelt, welche Rühling beschrieben hat.

Man schmolz das Aetzkali, dem ungefähr $^1/_{20}$ seines Gewichtes an Salpeter gleich von vorn herein zugesetzt war, bei möglichst niederer Temperatur, trug die Samen ein und

---

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. LVIII, 301.

**) Daselbst, LVIII, 317.

steigerte die Hitze sehr allmälig. Wenn die Operation in einer geräumigen Schale vorgenommen und vorsichtig geleitet wird, so läfst sich jeder Verlust vermeiden, und ich halte diese Methode für die beste zur Schwefelbestimmung in nicht flüchtigen organischen Körpern, welche nur eine geringe Menge Schwefel enthalten.

Weidenbusch*) schlug zu demselben Zweck die Anwendung starker Salpetersäure unter gleichzeitiger Mitwirkung von salpetersaurem Baryt vor. Man mufs nach diesem Verfahren so lange auf dem Sandbade, unter steter Erneuerung der Säure erhitzen, bis die organische Substanz *„völlig zerstört"* ist. Dann erst wird die Flüssigkeit in eine Platinschale gebracht, darin abgedampft und unter sehr allmälig gesteigerter Temperatur zuletzt bis zum Schmelzen erhitzt.

War die organische Substanz nicht völlig zerstört, so findet bei dieser Operation eine Verpuffung statt, die selbst dann einen Verlust an Schwefelsäure zur Folge hat, wenn Nichts aus der Schale herausgeschleudert wird. Diese Beobachtung Weidenbusch's kann ich nur bestätigen. Nun ist es aber eine sehr schwierige Sache, die organische Substanz durch Salpetersäure zu zerstören. Es gehört dazu eine mehrtägige Behandlung auf dem Sandbade, und selbst dann ist es mir bei den Samen nie gelungen, sie vollkommen zu erreichen.

Die Gefahren der Verpuffung lassen sich dadurch umgehen, dafs man dem durch Abdampfen im Wasserbade erhaltenen Rückstande eine Lösung von Aetzbaryt oder kohlensaurem Natron zusetzt, wiederum abdampft und die *alkalische* Masse erst über freiem Feuer erhitzt. In jedem Falle ist die Ausführung dieses Verfahrens sehr zeitraubend und läfst sich bei Substanzen, welche, wie das Material der vorliegenden

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. LXI, 370.

Untersuchung, Kieselsäure enthalten, nicht zweckmäfsig anwenden, weil sich diese dem schwefelsauren Baryt beimischt und durch eine besondere Operation davon getrennt werden mufs. Aus letzterem Grund versuchte ich folgendes Verfahren :

Die Substanz wurde mit der stärksten rauchenden Salpetersäure, die selbstverständlich auf einen Gehalt an Schwefelsäure geprüft worden war, übergossen, und unter steter Erneuerung der Säure im bedeckten Becherglase 2 bis 3 Tage lang der Temperatur des Sandbades ausgesetzt. Man mufs die Oxydation in grofsen Gläsern vornehmen, da im Anfang die Mischung sehr stark schäumt. Die Säure wurde zuletzt im Becherglase gröfstentheils verdampft, die Flüssigkeit mit Wasser etwas verdünnt und mit reinem kohlensaurem Natron nahezu neutral gemacht, sodann in einer Platinschale m Wasserbade zur Trockne eingedampft, die rückständige Masse mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron übergossen, abermals abgedampft und getrocknet. Die Menge des zugesetzten kohlensauren Natrons beträgt mindestens das Doppelte von derjenigen der übrigen Salze zusammengenommen. Die Platinschale wurde auf einem Gasbrenner vorsichtig, zuletzt so stark erhitzt, dafs die Masse breiartig erweichte und vollkommen weifs war. Die Salze wurden in Wasser gelöst, die Kieselsäure abgeschieden und dann die Schwefelsäure mit Barytsalz gefällt. Die mit überschüssigem Alkali abgedampfte Masse war durch eine geringe Menge organischer Materie *immer* braun gefärbt, aber durch den Ueberschufs des Alkali's und durch allmäliges Erhitzen wurde selbst eine locale Verpuffung leicht vermieden.

Diefs Verfahren treffen dieselben Vorwürfe, wie dasjenige von Weidenbusch, und ich kehrte defshalb wieder zum Rühling'schen zurück, um so mehr, da die grofse Menge von reiner rauchender Salpetersäure dasselbe mindestens eben

so kostspielig macht. Die Darstellung von schwefelsäurefreiem Aetzkali, resp. Natron, wie sie Bensch*) beschrieben hat, gelang vortrefflich.

Eine Vergleichung der besprochenen Methoden mit der Erdmann'schen**) — die Substanzen mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali zu behandeln — habe ich nicht angestellt.

Die von Sorby***) mitgetheilten Data über den Schwefel- und Phosphorgehalt verschiedener Vegetabilien scheinen mir, was zunächst den Schwefelgehalt der Getreidekörner anlangt, keine sehr grofsen Ansprüche auf Richtigkeit machen zu dürfen.

Er kochte die Substanzen mit Salpetersäure und fand z. B. folgende Zahlen für 100 Theile bei 100° getrockneter Substanz :

Weifser Weizen . . .	0,054	Schwefel
Andere Proben von Weizen	0,051	„
Sehr gute Gerste . .	0,066	„
Geringere Sorten Gerste .	0,040	„
Roggen	0,051	„

Nach diesen Schwefelbestimmungen enthält keine dieser Getreidearten über 6,6 pC. Albuminate, ja sogar die eine Gerstensorte nur 4 pC., Zahlen, die nach allen übrigen Erfahrungen unglaublich sind.

Die Stickstoffbestimmung wurde nach dem Verfahren von Varrentrapp und Will ausgeführt. Die Substanz war bei 100° getrocknet und möglichst fein gepulvert. Sie wurde mit einem *sehr grofsen Ueberschufs* von Natron-Kalk gemischt, was bei diesen Substanzen, die so wenig Stickstoff enthalten, durchaus nothwendig ist, wenn die Masse in der Röhre nach

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. LXV, 194.

**) Journ. f. pract. Chem. XXXIX, 281.

***) Jahresbericht von Liebig u. Kopp, 1847 u. 1848, 832.

vollendeter Verbrennung weifs sein soll. Der Natron-Kalk enthielt auf 2 Gewichtstheile Natronhydrat 3 Gewichtstheile wasserfreien Aetzkalk. Das Ammoniak wurde in Salzsäure aufgefangen, mit Platinchlorid gefällt, der Platinsalmiak sehr vorsichtig geglüht und das metallische Platin gewogen. Aller angewendeten Vorsicht zum Trotze war es nicht möglich, bei zwei Stickstoffbestimmungen derselben Substanz im procentisch berechneten Stickstoffgehalt mit Sicherheit eine gröfsere Uebereinstimmung als auf eine Ziffer in der ersten Decimale zu erreichen. Man fand z. B. das eine Mal 1,9 pC. N in der bei 100° getrockneten Substanz, das anderemal 2 pC. Die mitgetheilten Zahlen sind das Mittel zweier Beobachtungen, die um nicht mehr als um 0,1 von einander differiren.

Wenn man eine Substanz untersucht, die in 100 Theilen 20 Theile Stickstoff enthält, und man erhält durch die Analyse statt 20 19,9, so findet man von der Totalmenge des Stickstoffes 99,5 pC., der Fehler beträgt also nur 0,5 pC. Dieser Fehler der Methode bleibt sich gleich bei Körpern mit geringem Stickstoffgehalt. Man erhält statt 2 Gewichtstheile Stickstoff 1,9, man findet also von der Totalmenge des Stickstoffes nur 95 pC. wieder, der Fehler beträgt hier 5 pC. Man mufs sich bei der Betrachtung der vorliegenden Analysen daran erinnern, dafs wenn der einem Phosphorsäuregehalt von 1,00 entsprechende Stickstoffgehalt 2,00 wäre, man eben so gut 1,90 oder in anderen Fällen 2,10 gefunden haben könnte, da diese Schwankungen innerhalb der Fehlergrenze der Methode liegen. Ich bin weit entfernt, zu behaupten, dafs alle Schwankungen, selbst innerhalb dieser Grenze in dem Fehler der Methode ihren Grund hätten, ich meine nur, man darf diesen erheblichen Fehler bei der Beurtheilung der Resultate nicht aus dem Auge verlieren.

Die untersuchten Getreidearten stammen aus den acht Provinzen des Königreichs Bayern, und zwar von folgenden Gütern.

I. Staatsgut Schleifsheim in Ober-Bayern; übersendet durch Herrn Baron Dürsch. — Boden : Isargerölle im Untergrund, sonst Kalkboden mit sehr seichter Krume.

II. Mönchshofen in Nieder-Bayern; übersendet durch Herrn Rabl. — Boden : Lehm, Donaualluvion. (Gegend von Straubing, berühmt wegen des vortrefflichen Getreides.)

III. Brennberg in der Ober-Pfalz; übersendet durch Herrn Rabl. — Boden : kalkhaltiger Lehm, Producte der Verwitterung von Granit und Gneifs.

IV. Illerfeld in Schwaben; übersendet durch Herrn Joh. Kerler. — Bodenbeschaffenheit unbekannt.

V. Aus Ober-Franken; übersendet durch Herrn Dr. Haupt in Bamberg.

a) Geisfeld; Boden : schwarzer Jura
b) Litzendorf; Boden : brauner Jura } Quenstädt.
c) Tiefenellern; Boden : weifser Jura

VI. Staatsgut Triesdorf in Mittel-Franken; übersendet durch Herrn Lampel. — Boden : sandiger Lehm und Lehm.

VII. Gelchsheim in Unter-Franken; übersendet durch Herrn Andreae. — Boden : fetter Thon (Ochsenfurter Gau).

VIII. Gerhardsbrunn und Martinshöhe in der Rhein-Pfalz; übersendet durch Herrn Adam Müller; Bodenbeschaffenheit unbekannt.

Aufser den Getreidearten wurden einige Hülsenfrüchte, sowie mehrere Sorten Mehl, Gries und Kleie untersucht. Die einzelnen Früchte sind mit folgenden Nummern bezeichnet :

Roggen.

32) Sommer-Roggen von Schleifsheim; 35) Winter-Roggen von Schleifsheim; 56) Winter-Roggen von Mönchshofen; 36) Winter-Roggen von Illerfeld; 22) Winter-Roggen von Brennberg; 30) Winter-Roggen von Litzendorf; 29) Winter-Roggen von Geisfeld; 31) Winter-Roggen von Tiefenellern; 34) Winter-Roggen von Triesdorf; 21) Winter-Roggen von Gelchsheim; 33) Winter-Roggen von Gerhardsbrunn.

Weizen.

25) Arnautischer Weizen von Schleifsheim, weich, gemischt mit sehr wenig mittelweichem und hartem; 24) Sommer-Weizen von Schleifsheim, hart, mit wenig mittelweichem und weichem; 53) Winter-Weizen von Mönchshofen; 55) Winter-Weizen ebendaher, vor der vollen Reife geschnitten, beide hart, mit wenig weichem und mittelweichem; 5) Winter-Weizen von Brennberg, mittelweich, mit ziemlich viel hartem und wenig weichem; 4) Winter-Weizen von Litzendorf; 6) Winter-Weizen von Geisfeld; 1) Winter-Weizen von Triesdorf, Beschaffenheit der Körner von 4, 6 und 1 wie von 5; 2) weifser Winter-Weizen von Triesdorf, fast nur weiche Körner; 3) Winter-Weizen von Gelchsheim, hart mit mittelweichem und wenig weichem; 38) Winterweizen von Martinshöhe, Beschaffenheit der Körner wie von 5.

Man unterscheidet bei dem Weizen mit Leichtigkeit zwei Arten von Körnern:

Harten Weizen mit länglichem, schmalem, glattem, glänzendem, dunkelem Korn, auf dem Querschnitt hornartig, halb durchscheinend, fest.

Weichen Weizen mit rundlichem, dickem, viel hellerem, rauherem, mattem Korn, auf dem Querschnitt weich, ganz weifs, undurchsichtig, mehlreich.

Gerste, mit den Spelzen.

45) Vierzeilige Gerste von Schleifsheim; 7) zweizeilige Gerste ebendaher; 54) zweizeilige Gerste von Mönchshofen; 47) ebensolche von Illerfeld; 11) ebensolche von Brennberg; 8) ebensolche von Litzendorf; 12) ebensolche von Gaisfeld; 9) ebensolche von Triesdorf; 10) ebensolche von Gelchsheim; 41) ebensolche von Gerhardsbrunn.

Hafer, mit den Spelzen.

18) von Schleifsheim; 46) von Illerfeld; 17) von Brennberg; 13) von Litzendorf; 15) von Geisfeld; 14) von Tiefenellern; 26) von Triesdorf; 16) von Gelchsheim; 39) von Gerhardsbrunn.

27) Sommer-Emmer von Schleifsheim; 28) Winter-Emmer ebendaher (beide mit den Spelzen).

23) Winter-Spelz von Schleifsheim; 43) Winter-Spelz von Illerfeld (mit den Spelzen).

40) Felderbsen von Schleifsheim; 48) grüne Auslöserbsen aus dem Garten des landwirthschaftlichen Vereins in München; 52) böhmische Felderbsen, ebendaher; 49) Zwergbohnen, ebendaher; 50) Zierstangenbohnen, ebendaher; 51) Magazanbohnen von Pöttmes in Ober-Bayern; 44) Magazanbohnen von Schleifsheim; 37) Wicken und 38) Mais ebendaher.

57) Superfeines Weizenmehl Nr. 0; 58) Weizenmehl Nr. 4; 59) Suppengries aus Weizen Nr. G; 60) grobe Weizenkleie Nr. 6 von Mehlhändler Erich in München. Zwischen dem Mehl Nr. 0 und der Kleie Nr. 6 liegen 5 Mehl- und eine Kleiensorte.

Analytische Belege.

Wasserbestimmung durch Trocknen bei 100°.

	Lufttrockne Substanz	Wasser-verlust	Wassergehalt in Procenten
1)	23,362	2,903	12,43
2)	35,543	4,657	13,10
3)	33,083	4,353	13,16
4)	32,600	4,461	13,68
5)	28,848	3,863	13,39
6)	33,340	4,611	13,83
7)	41,093	5,657	13,77
8)	39,109	5,455	13,94
9)	37,370	5,239	14,02
10)	43,369	5,743	13,24
11)	32,811	4,273	13,02
12)	42,064	5,782	13,71
13)	27,073	3,468	12,81
14)	24,599	3,397	13,81
15)	30,153	4,180	13,86
16)	25,104	4,118	16,40
17)	27,343	3,381	12,36
18)	35,963	4,727	13,14
21)	30,956	4,061	13,12
22)	33,557	4,649	13,86
23)	25,851	3,589	13,88
24)	30,670	4,133	13,47
25)	28,763	4,122	14,33
26)	29,690	3,898	13,13
27)	25,711	3,546	13,79
28)	23,633	3,214	13,59
29)	36,724	5,231	14,24
30)	33,207	4,751	14,31
31)	31,955	4,534	14,19
32)	31,455	4,453	14,16
33)	30,799	4,329	14,06
34)	29,312	4,028	13,74
35)	27,979	3,809	13,61
36)	27,358	3,720	13,59
37)	32,099	4,676	14,57
38)	29,385	3,853	13,11
39)	24,860	3,387	13,62
40)	29,025	3,952	13,62
41)	30,351	3,752	12,36
42)	31,049	4,017	12,94
43)	26,627	3,346	12,56
44)	26,891	3,358	12,49
45)	29,343	3,861	13,16
46)	24,609	2,912	11,79
47)	26,311	3,293	12,51
48)	22,953	2,109	9,54
49)	28,761	2,910	10,12
50)	21,840	2,055	9,41
51)	32,002	3,789	11,84
52)	28,349	2,543	8,99
53)	36,886	4,074	11,04
54)	32,349	3,478	10,75
55)	34,225	3,756	10,97
56)	32,168	3,788	11,77
57)	10,602	1,409	13,29
58)	11,380	1,485	13,05
59)	13,554	1,845	13,61
60)	6,762	0,919	13,59

Phosphorsäurebestimmung durch Einäschern mit Baryt.

	Lufttrockne Substanz	$2MgO,PO_5$ aus derselben	Phosphorsäuregehalt der getrockneten Substanz in Procenten
1)	56,431	0,9029	1,163
2)	58,239	0,9138	1,149
3)	61,857	0,9751	1,156
4)	64,986	0,9327	1,060
5)	68,716	0,8727	0,935
6)	64,366	0,9805	1,125
7)	62,505	0,9958	1,176
8)	63,996	0,9074	1,048
9)	63,099	0,7788	0,912
10)	61,159	0,7758	0,930
11)	66,188	0,8384	0,927
12)	61,514	0,8719	1,045
13)	48,613	0,5855	0,879
14)	51,596	0,5600	0,801
15)	42,441	0,4786	0,833
16)	48,193	0,5350	0,845
17)	64,138	0,7598	0,861
18)	63,457	0,7528	0,869
21)	62,556	0,8520	0,998
21)	69,415	0,9330	0,985

	Lufttrockne Substanz	$2MgO, PO_5$ aus derselben	Phosphorsäuregehalt der getrockneten Substanz in Procenten		Lufttrockne Substanz	$2MgO, PO_5$ aus derselben	Phosphorsäuregehalt der getrockneten Substanz in Procenten
22)	63,107	0,8904	1,044	41)	63,472	0,9440	1,081
22)	60,424	0,8501	1,040	42)	60,399	0,7546	0,913
23)	64,185	0,7465	0,860	43)	65,896	1,0294	1,138
24)	62,087	0,9996	1,185	44)	71,813	1,4488	1,469
24)	63,691	1,0331	1,193	44)	70,225	1,4300	1,481
25)	63,136	0,8952	1,053	45)	62,297	0,9592	1,129
26)	60,488	0,7965	0,965	46)	68,318	0,8808	0,931
27)	63,799	0,9957	1,153	47)	67,241	0,9394	1,017
28)	62,106	0,9676	1,148	48)	71,177	1,4750	1,458
29)	62,962	0,8652	1,019	49)	62,902	1,0558	1,189
30)	60,445	0,7550	0,931	50)	60,121	0,9015	1,054
31)	62,005	0,8552	1,004	51)	60,998	1,0890	1,288
32)	67,597	0,9235	1,014	52)	61,261	1,2325	1,408
33)	64,182	0,8658	0,999	53)	68,137	0,9785	1,027
34)	68,317	0,8366	0,903	54)	64,620	0,8801	0,971
35)	71,418	1,0527	1,086	55)	70,109	0,9895	1,009
36)	66,407	0,8928	0,991	56)	71,355	0,9933	1,005
37)	62,280	0,8730	1,040	57)	29,302	0,0800	0,200
38)	67,730	0,9216	0,997	58)	33,682	0,2230	0,485
39)	61,006	0,7454	0,900	59)	23,706	0,0804	0,249
40)	71,635	1,0014	1,025	60)	13,472	0,5155	2,820

Phosphorsäurebestimmungen durch Behandeln mit Salpetersäure und Schmelzen mit kohlensaurem Natron.

	Lufttrockne Substanz	$2MgO, PO_5$ aus derselben	Phosphorsäuregehalt der getrockneten Substanz in Procenten
1)	48,037	0,7664	1,159
3)	55,214	0,8588	1,178
4)	53,767	0,7631	1,048

Schwefel- und Schwefelsäurebestimmung, 1) durch Behandeln mit Salpetersäure und Schmelzen mit kohlensaurem Natron von Nr. 1, 3, 54, 55a, 2) durch Schmelzen mit Kali und salpetersaurem Kali von Nr. 16, 22 und 55 b.

	Lufttrockne Substanz	BaO, SO_3 aus derselben	Auf 100 Th. getrockneter Substanz berechnete Menge von Schwefelsäure	
1)	48,037	0,5692	0,464	
3)	55,214	0,6588	0,472	
16)	8,054	0,0940	0,479	
22)	7,820	0,1015	0,517	
54)	39,349	0,4040	0,395	
55a)	44,261	0,5338	0,465	0,471
55b)	6,723	0,0832	0,477	

Schwefelsäurebestimmung in der mit Baryt erhaltenen Asche.

	Lufttrockne Substanz	BaO, SO_3 aus derselben	Auf 100 Th. getrockneter Substanz berechnete Menge von Schwefelsäure		Lufttrockne Substanz	BaO, SO_3 aus derselben	Auf 100 Th. getrockneter Substanz berechnete Menge von Schwefelsäure
1)	56,431	0,0600	0,042	25)	67,139	0,0894	0,053
2)	58,239	0,0780	0,053	26)	60,488	0,1282	0,083
3)	61,857	0,0912	0,058	27)	63,799	0,1848	0,115
4)	64,986	0,1256	0,077	28)	62,106	0,1694	0,108
7)	62,505	0,1219	0,077	29)	63,206	0,1068	0,067
8)	63,996	1,1339	0,083	32)	61,186	0,0882	0,057
9)	63,040	0,1092	0,069	33)	69,496	0,0921	0,054
10)	62,890	0,1025	0,064	34)	63,453	0,0901	0,056
11)	69,072	0,1106	0,063	35)	65,191	0,0972	0,059
12)	67,830	0,1368	0,080	36)	63,100	0,0928	0,059
13)	52,528	0,2183	0,164	42)	60,399	0,0984	0,064
15)	60,624	0,1421	0,093	44)	71,813	0,2181	0,119
16)	60,104	0,1540	0,105	45)	62,297	0,1636	0,104
17)	74,974	0,1618	0,083	46)	68,318	0,1587	0,090
18)	63,457	0,1318	0,082	53)	68,137	0,0922	0,052
21)	62,556	0,1218	0,077	54)	64,620	0,1181	0,060
22)	63,107	0,1391	0,088	55)	70,109	0,0993	0,055
23)	64,185	0,0769	0,048	56)	71,355	0,1479	0,081
24)	63,691	0,1187	0,072				

Bestimmung der Aschenmenge.

	Bei 100° getrocknete Substanz	Asche aus derselben	Aschengehalt der getrockneten Substanz in Procenten		Bei 100° getrocknete Substanz	Asche aus derselben	Aschengehalt der getrockneten Substanz in Procenten
3)	15,288	0,312	2,04	35)	13,074	0,291	2,22
5)	13,033	0,308	2,36	40)	12,050	0,351	2,91
7)	12,744	0,344	2,69	46)	10,553	0,379	3,59
9)	11,725	0,328	2,79	48)	12,008	0,414	3,45
11)	14,218	0,375	2,63	53)	11,425	0,216	1,89
17)	15,259	0,460	3,01	57)	16,014	0,0924	0,58
22)	12,316	0,253	2,05	58)	15,658	0,2032	1,29
24)	14,113	0,309	2,19	59)	22,614	0,156	0,68
26)	11,368	0,414	3,64	60)	12,686	0,725	5,72*)
34)	10,593	0,219	2,07				

*) Die Asche von 57 reagirte stark alkalisch und entwickelte mit Salzsäure etwas Kohlensäure; ebenso die Asche von 59. Die Asche von 58 reagirte sehr schwach alkalisch, die von 60 war neutral. 100 Gewichtstheile der Aschen enthalten :

	Kieselsäure	Phosphorsäure
57)	7,6	34,5
58)	11,4	37,6
59)	9,7	36,6
60)	6,1	48,3.

Der etwas hohe Kieselsäuregehalt von 58 ist durch einige Körnchen Sand veranlafst, die sich in der Asche fanden.

Bestimmung der Kieselsäure.

	Aschenmenge	Menge der Kieselsäure	Kieselsäuregehalt der getrockneten Substanz in Procenten
57)	0,0924	0,007	0,044
58)	0,2032	0,028	0,147
59)	0,1560	0,015	0,066
60)	0,7250	0,044	0,347

Stickstoffbestimmung.

	Bei 100° getrocknete Substanz	Platin aus derselben	Stickstoffgehalt der bei 100° getrockneten Substanz in Procenten
1)	0,942	0,1501	2,31
2)	0,844	0,1342	2,26
3)	0,948	0,1544	2,31
4)	1,004	0,1544	2,18
5)	1,135	0,1610	2,01
6)	0,998	0,1623	2,32
7)	1,707	0,2643	2,20
8)	1,151	0,1546	1,90
9)	1,297	0,1786	1,96
10)	1,294	0,1746	1,92
11)	1,085	0,1403	1,83
12)	1,257	0,1729	1,95
13)	1,304	0,1548	1,68
14)	1,242	0,1434	1,63
15)	1,069	0,1404	1,86
16)	1,881	0,2097	1,54
17)	1,399	0,1753	1,78
18)	1,388	0,1784	1,82
21)	1,652	0,2610	2,25
22)	1,363	0,2062	2,37
23)	1,092	0,1396	1,81
24)	1,713	0,2761	2,29
25)	1,377	0,1873	1,93
26)	1,620	0,2056	1,80
27)	2,616	0,4386	2,38
28)	2,879	0,4683	2,30
29)	0,984	0,1524	2,19
30)	1,747	0,2413	1,96
31)	1,398	0,2147	2,18
32)	2,191	0,3676	2,38
33)	1,421	0,2144	2,14
34)	1,783	0,2403	1,91
35)	1,465	0,2283	2,21
36)	1,815	0,3023	2,36
37)	1,052	0,2964	4,00
38)	1,237	0,1904	2,18
39)	1,714	0,2324	1,92
40)	0,851	0,2545	4,25
41)	1,042	0,1437	1,96
42)	1,690	0,2080	1,75
43)	1,026	0,1909	2,64
44)	1,167	0,4161	5,06
45)	0,947	0,1438	2,15
46)	1,107	0,1452	1,89
47)	0,958	0,1319	1,95
48)	1,029	0,3532	4,87
49)	0,891	0,2348	3,73
50)	1,457	0,3589	3,49
51)	0,909	0,3084	4,82
52)	1,342	0,4548	4,81
53)	1,559	0,2443	2,24
54)	1,958	0,2683	1,94
55)	1,192	0,1854	2,21
56)	1,829	0,2990	2,32
57)	1,212	0,1495	2,01
58)	1,291	0,1730	2,19
59)	1,135	0,1680	2,44
60)	1,012	0,2656	4,32

Aus den mitgetheilten Resultaten der Analyse ergiebt sich der Procentgehalt der Samen an den einzelnen Bestandtheilen wie folgt :

A. Phosphorsäure, Stickstoff und Wasser in den lufttrocknen Samen.

(Die Anordnung ist so, dafs die an Phosphorsäure reichsten Samen derselben Pflanzenart und Varietät zu oberst in der Reihe stehen.)

		Phosphorsäure	Stickstoff	Wasser
	Roggen.			
32)	Sommer-Roggen von Schleifsheim .	0,869	2,05	14,16
35)	Winter-Roggen „ „ .	0,938	1,91	13,61
22)	„ „ „ Brennberg .	0,898	2,04	13,86
56)	„ „ „ Mönchshofen .	0,886	2,04	11,77
31)	„ „ „ Tiefenellern .	0,878	1,88	14,19
29)	„ „ „ Geisfeld . .	0,875	1,89	14,24
21)	„ „ „ Gelchsheim .	0,867	1,95	13,12
33)	„ „ „ Gerhardsbrunn .	0,859	1,84	14,06
36)	„ „ „ Illerfeld . .	0,856	2,04	13,59
30)	„ „ „ Litzendorf . .	0,798	1,68	14,31
34)	„ „ „ Triesdorf . .	0,779	1,65	13,74
	Weizen.			
24)	Sommer-Weizen von Schleifsheim .	1,025	1,99	13,47
25)	Arnautischer Weizen von Schleifsheim	0,903	1,65	14,83
1)	Winter-Weizen von Triesdorf . .	1,019	2,02	12,48
3)	„ „ „ Gelchsheim . .	1,003	2,00	13,16
2)	„ „ „ Triesdorf *) . .	0,999	1,96	13,10
6)	„ „ „ Geisfeld . .	0,968	2,00	13,83
4)	„ „ „ Litzendorf . .	0,915	1,88	13,68
53)	„ „ „ Mönchshofen **) .	0,914	1,99	11,04
55)	„ „ „ Mönchshofen .	0,899	1,97	10,97
38)	„ „ „ Martinshöhe . .	0,866	1,91	13,11
5)	„ „ „ Brennberg . .	0,808	1,74	13,39
	Gerste			
45)	Vierzeilige Gerste von Schleifsheim .	0,980	1,86	13,16
7)	Zweizeilige Gerste von „ . .	1,014	1,90	13,77
41)	„ „ „ Gerhardsbrunn .	0,947	1,72	12,36
8)	„ „ „ Litzendorf .	0,903	1,64	13,94
12)	„ „ „ Geisfeld . .	0,902	1,68	13,71
47)	„ „ „ Illerfeld . .	0,889	1,70	12,51

*) Fast rein weifser Winter-Weizen.

**) Vor der völligen Reife geschnitten.

		Phosphorsäure	Stickstoff	Wasser
54)	Zweizeilige Gerste von Mönchshofen .	0,867	1,73	10,75
10)	„ „ „ Gelchsheim .	0,808	1,67	13,24
11)	„ „ „ Brennberg .	0,806	1,59	13,02
9)	„ „ „ Triesdorf .	0,786	1,68	14,02
	Hafer.			
26)	Hafer von Triesdorf	0,838	1,56	13,13
46)	„ „ Illerfeld	0,821	1,67	11,79
39)	„ „ Gerhardsbrunn . . .	0,778	1,66	13,62
13)	„ „ Litzendorf	0,767	1,46	12,81
18)	„ „ Schleiſsheim . . .	0,757	1,58	13,14
17)	„ „ Brennberg	0,754	1,56	12,36
15)	„ „ Geisfeld	0,718	1,60	13,86
16)	„ „ Gelchsheim . . .	0,707	1,29	16,40
14)	„ „ Tiefenellern	0,691	1,40	13,81

		Phosphorsäure	Stickstoff	Wasser
27)	Sommer-Emmer von Schleiſsheim .	0,993	2,07	13,79
28)	Winter-Emmer „ „ .	0,992	1,99	13,58
43)	Winter-Spelz von Illerfeld . . .	0,994	2,31	12,56
23)	„ „ „ Schleiſsheim . .	0,740	1,56	13,88
48)	Auslöserbsen aus dem Garten . .	1,319	4,41	9,58
52)	Böhmische Felderbsen ebendaher .	1,281	4,38	8,99
40)	Felderbsen von Schleiſsheim . .	0,891	3,67	13,62
49)	Zwergbohnen aus dem Garten . .	1,068	3,32	10,12
50)	Zierstangenbohnen ebendaher . .	0,954	3,17	9,41
44)	Magazanbohnen von Schleiſsheim .	1,284	4,43	12,49
51)	„ „ Pöttmes . .	1,136	4,25	11,84
37)	Wicken von Schleiſsheim . . .	0,888	3,42	14,57
42)	Mais von Schleiſsheim . . .	0,795	1,52	12,94
57)	Superfeines Weizenmehl Nr. 0 .	0,174	1,74	13,29
58)	Weizenmehl Nr. 4	0,422	1,91	13,05
59)	Suppengries aus Weizen Nr. G . .	0,216	2,11	13,61
60)	Grobe Weizenkleie Nr. 6 . . .	2,436	3,73	13,59

B. Phosphorsäure, Stickstoff und Asche in den getrockneten Samen.

	Roggen.	Phosphorsäure	Stickstoff	Asche
32)	Sommer-Roggen von Schleiſsheim .	1,014	2,38	—
35)	Winter-Roggen „ „ .	1,086	2,21	2,22

		Phosphorsäure	Stickstoff	Asche
22)	Winter-Roggen von Brennberg . .	1,044	2,37	2,05
29)	„ „ „ Geisfeld . .	1,019	2,19	—
56)	„ „ „ Mönchshofen .	1,005	2,32	—
31)	„ „ „ Tiefenellern .	1,004	2,18	—
33)	„ „ „ Gerhardsbrunn .	0,999	2,14	—
21)	„ „ „ Gelchsheim . .	0,998	2,25	—
36)	„ „ „ Illerfeld . .	0,991	2,36	—
30)	„ „ „ Litzendorf . .	0,931	1,96	—
34)	„ „ „ Triesdorf . .	0,908	1,91	2,07
	Weizen.			
24)	Sommer-Weizen von Schleifsheim . .	1,185	2,29	2,19
25)	Arnautischer Weizen ebendaher . .	1,053	1,93	—
1)	Winter-Weizen von Triesdorf . .	1,163	2,31	—
3)	„ „ „ Gelchsheim . .	1,156	2,31	2,04
2)	„ „ „ Triesdorf . .	1,149	2,26	—
6)	„ „ „ Geisfeld . .	1,125	2,32	—
4)	„ „ „ Litzendorf . .	1,060	2,18	—
53)	„ „ „ Mönchshofen . .	1,027	2,24	1,89
55)	„ „ „ Mönchshofen . .	1,009	2,21	—
38)	„ „ „ Martinshöhe . .	0,997	2,18	—
5)	„ „ „ Brennberg . .	0,935	2,01	2,36
	Gerste.			
45)	Vierzeilige Gerste von Schleifsheim .	1,129	2,15	—
7)	Zweizeilige Gerste „ „ .	1,176	2,20	2,69
41)	„ „ „ Gerhardsbrunn .	1,081	1,96	—
8)	„ „ „ Litzendorf .	1,048	1,90	—
12)	„ „ „ Geisfeld . .	1,045	1,95	—
47)	„ „ „ Illerfeld . .	1,017	1,95	—
54)	„ „ „ Mönchshofen .	0,971	1,94	—
10)	„ „ „ Gelchsheim .	0,930	1,92	—
11)	„ „ „ Brennberg . .	0,927	1,88	2,63
9)	„ „ „ Triesdorf . .	0,912	1,96	2,79
	Hafer.			
26)	Hafer von Triesdorf	0,965	1,80	3,64
46)	„ „ Illerfeld	0,931	1,89	3,59
39)	„ „ Gerhardsbrunn . . .	0,900	1,92	—
13)	„ „ Litzendorf	0,879	1,68	—
18)	„ „ Schleifsheim . . .	0,869	1,82	—
17)	„ „ Brennberg	0,861	1,78	3,01
16)	„ „ Gelchsheim	0,845	1,54	—
15)	„ „ Geisfeld	0,833	1,86	—
14)	„ „ Tiefenellern . . .	0,801	1,63	—

		Phosphor-säure	Stickstoff	Asche
27)	Sommer-Emmer von Schleiſsheim . .	1,153	2,38	—
28)	Winter-Emmer " " .	1,148	2,30	—
43)	Winter-Spelz von Illerfeld . . .	1,138	2,64	—
23)	" " " Schleiſsheim . .	0,860	1,81	—
48)	Auslöserbsen aus dem Garten . .	1,458	4,87	3,45
52)	Böhmische Felderbsen ebendaher .	1,408	4,81	—
40)	Felderbsen von Schleiſsheim . .	1,025	4,25	2,91
49)	Zwergbohnen aus dem Garten . .	1,189	3,73	—
50)	Zierstangenbohnen ebendaher . .	1,054	3,49	—
44)	Magazanbohnen von Schleiſsheim .	1,469	5,06	—
51)	" " Pöttmes . .	1,288	4,82	—
37)	Wicken von Schleiſsheim . . .	1,040	4,00	—
42)	Mais von Schleiſsheim . . .	0,913	1,74	—
57)	Superfeines Weizenmehl Nr. 0 . .	0,200	2,01	0,58
58)	Weizenmehl Nr. 4	0,485	2,19	1,29
59)	Suppengries aus Weizen Nr. G . .	0,249	2,44	0,68
60)	Grobe Weizenkleie Nr. 6 . . .	2,820	4,32	5,72

Die relativen Mengen von Phosphorsäure und Stickstoff sind durch die nachfolgenden Zahlen ausgedrückt. Die Anordnung ist wiederum so, daſs die an Phosphorsäure reichsten Samen zu oberst in der Reihe stehen.

Auf 1,00 Phosphorsäure sind enthalten

Stickstoff:

32)	Sommer-Roggen .	2,34
35)	Winter-Roggen .	2,04
22)	" " .	2,27
29)	" " .	2,15
56)	" " .	2,31
31)	" " .	2,17
33)	" " .	2,14
21)	" " .	2,25
36)	" " .	2,38
30)	" " .	2,04
34)	" " .	2,11
24)	Sommer-Weizen .	1,93
25)	Arnautischer Weizen	1,83
1)	Winter-Weizen .	1,99
3)	" " .	1,99
2)	" " .	1,97
6)	Winter-Weizen .	2,06
4)	" " .	2,06
53)	" " .	2,17
55)	" " .	2,19
38)	" " .	2,19
5)	" " .	2,15
45)	Vierzeilige Gerste .	1,91
7)	Zweizeilige Gerste .	1,87
41)	" " .	1,81
8)	" " .	1,81
12)	" " .	1,86
47)	" " .	1,92
54)	" " .	1,99
10)	" " .	2,07
11)	" " .	1,97
9)	" " .	2,15

26)	Hafer	1,86	52)	Felderbsen	3,42
46)	„	2,03	40)	„	4,14
39)	„	2,13	49)	Zwergbohnen	3,14
13)	„	1,91	50)	Zierstangenbohnen	3,31
18)	„	2,09	44)	Magazanbohnen	3,44
17)	„	2,07	51)	„	3,74
16)	„	1,82	37)	Wicken	3,84
15)	„	2,23	42)	Mais	1,91
14)	„	2,03	57)	Superfeines Weizenmehl	10,05
27)	Sommer-Emmer	2,06	58)	Weizenmehl	4,51
28)	Winter-Emmer	2,00	59)	Gries aus Weizen	9,79
43)	Winter-Spelz	2,32	60)	Weizenkleie	1,53
23)	„ „	2,10			
48)	Auslöserbsen	3,34			

Aus dem Schwefelsäuregehalt der mit Baryt bereiteten Asche berechnen sich für 100 Theile der getrockneten Samen folgende Mengen von Schwefelsäure:

32)	Sommer-Roggen	0,057	8)	Zweizeilige Gerste	0,083
35)	Winter-Roggen	0,059	12)	„ „	0,080
22)	„ „	0,088	54)	„ „	0,060
29)	„ „	0,067	10)	„ „	0,064
56)	„ „	0,081	11)	„ „	0,063
33)	„ „	0,054	9)	„ „	0,069
21)	„ „	0,077	26)	Hafer	0,083
36)	„ „	0,059	46)	„	0,090
34)	„ „	0,056	13)	„	0,164
24)	Sommer-Weizen	0,072	18)	„	0,082
25)	Arnautischer Weizen	0,053	17)	„	0,083
1)	Winter-Weizen	0,042	16)	„	0,105
3)	„ „	0,058	15)	„	0,093
2)	„ „	0,053	27)	Sommer-Emmer	0,115
4)	„ „	0,077	28)	Winter-Emmer	0,108
53)	„ „	0,052	23)	Winter-Spelz	0,048
55)	„ „	0,055	44)	Magazanbohnen	0,119
45)	Vierzeilige Gerste	0,104	42)	Mais	0,064
7)	Zweizeilige Gerste	0,077			

Aus 100 Theilen getrockneter Samen wurden durch Schmelzen mit Aetzkali oder durch Behandeln mit Salpetersäure und Schmelzen mit Soda folgende Mengen von Schwefelsäure erhalten:

22)	Winter-Roggen	0,517	1)	Winter-Weizen	0,464
54)	Gerste	0,395	3)	„ „	0,472
16)	Hafer	0,479	55)	„ „	0,471

Vergleichung zwischen der in der Asche gefundenen Menge von Schwefelsäure und der Totalmenge des Schwefels und der Schwefelsäure in 100 Theilen getrockneter Samen.

	Stickstoff	Albuminate *)	Schwefelgehalt der Albuminate **)	Dem Schwefelgehalt entsprechende Menge von Schwefelsäure	Schwefelsäuregehalt der Asche	Summe der Schwefelsäure der Albuminate und der Asche	Schwefelsäure direct durch Schmelzen mit Aetzkali etc.
22) Winter-Roggen	2,37	15,17	0,1517	0,3782	0,088	0,4662	0,517
1) Winter-Weizen	2,31	14,78	0,1478	0,3695	0,042	0,4115	0,464
3) „ „	2,31	14,78	0,1478	0,3695	0,058	0,4275	0,472
55) „ „	2,21	14,14	0,1414	0,3535	0,055	0,4085	0,471
54) Gerste . .	1,94	12,42	0,1242	0,3105	0,060	0,3705	0,395
16) Hafer . .	1,54	9,86	0,0986	0,2465	0,105	0,3515	0,479

*) In den Albuminaten hat man 15,6 pC. N angenommen, die gefundene Menge von N also mit 6,4 multiplicirt.

**) Der Schwefelgehalt der Albuminate ist zu 1 pC. angenommen.

Um die Grenzen, innerhalb welcher sich die Schwankungen in dem Gehalt der Samen an Wasser, Phosphorsäure und Stickstoff bewegen, auf einen Blick übersehen zu können, sind in der folgenden Tabelle die niedrigsten und höchsten Zahlen, welche für diese Bestandtheile gefunden wurden, sowie die mittleren, welche aus den Ergebnissen aller Analysen derselben Samenart berechnet wurden, zusammengestellt.

	Lufttrockene Samen			bei 100° getrocknete Samen		
	enthalten in 100 Theilen :					
	Niedrigster Gehalt	Höchster Gehalt	Mittlerer Gehalt	Niedrigster Gehalt	Höchster Gehalt	Mittlerer Gehalt
			Roggen, 11 Sorten :			
Wasser .	11,77	14,31	13,69	—	—	—
Phosphorsäure	0,779	0,938	9,864	0,903	1,086	0,999
Stickstoff .	1,65	2,05	1,91	1,91	2,38	2,21
			Weizen, 11 Sorten :			
Wasser .	10,97	14,33	12,96	—	—	—
Phosphorsäure	0,808	1,025	0,938	0,935	1,185	1,078
Stickstoff .	1,65	2,02	1,92	1,98	2,32	2,20

	Lufttrockene Samen			bei 100° getrocknete Samen		
	enthalten in 100 Theilen:					
	Niedrigster Gehalt	Höchster Gehalt	Mittlerer Gehalt	Niedrigster Gehalt	Höchster Gehalt	Mittlerer Gehalt
			Gerste, 10 Sorten:			
Wasser .	10,75	14,02	13,05	—	—	—
Phosphorsäure	0,786	1,014	0,890	0,912	1,176	1,024
Stickstoff .	1,59	1,90	1,72	1,83	2,20	1,98
			Hafer, 9 Sorten:			
Wasser .	11,79	16,40	13,43	—	—	—
Phosphorsäure	0,838	0,691	0,759	0,801	0,965	0,876
Stickstoff .	1,29	1,67	1,53	1,54	1,92	1,77

Das relative Verhältnifs zwischen Phosphorsäure und Stickstoff aus dem mittleren Gehalte berechnet ist folgendes:

Roggen	enthält	auf	1,00	PO_5	2,21	N
Weizen	»	»	1,00	»	2,04	»
Gerste	»	»	1,00	»	1,93	»
Hafer	»	»	1,00	»	2,02	»

Ueber die Zusammensetzung von Getreidearten liegen aus neuerer Zeit mehrere umfassende Arbeiten in der früher angedeuteten statistischen Richtung vor; aber nur in einer derselben wurde der Stickstoff, die Asche und die Phosphorsäure in denselben Samen bestimmt.

Die beiden englischen Agricultur-Chemiker Way und Ogston*) haben eine sehr grofse Anzahl Aschenanalysen von Weizen, Hafer und Gerste veröffentlicht. Der Gehalt der getrockneten Frucht an Phosphorsäure ist ziemlich constant. 26 Weizensorten wurden untersucht, in 24 schwankt derselbe zwischen 0,756 bis 0,993, in zwei fanden sich nur 0,647 und 0,701 pC. PO_5; der mittlere Gehalt aus allen Analysen ergiebt sich zu 0,853 pC. Gerste**) wurden 13 Sor-

*) Jahresb. v. Liebig u. Kopp, 1849, 671 u. 1850, 666.

**) Ungeschälte Gerste, wie sich aus dem Kieselsäuregehalt der Asche ergiebt.

ten untersucht; bei 12 derselben schwankt der Phosphorsäuregehalt zwischen 0,660 bis 0,980, eine enthielt 0,582; der mittlere Gehalt an PO_5 aus allen Analysen berechnet beträgt 0,776 pC. Hafer wurden 11 Sorten untersucht. Der Gehalt an PO_5 schwankt zwischen 0,435 bis 0,987 pC. Diese grofsen Schwankungen finden offenbar ihre Erklärung in dem Verhältnifs der Spelzen zur Frucht, welches so sehr wechselnd ist.

Eugen Peligot*) untersuchte 14 Weizensorten von den verschiedensten Standorten auf einige ihrer organischen Bestandtheile. Er fand in Betreff des Stickstoffgehaltes sehr bedeutende Verschiedenheiten, einen procentischen Gehalt nämlich von 1,58 bis 3,44; der mittlere Gehalt bewegt sich zwischen 1,7 bis 2,5 pC. Ein sehr rauher Weizen, aus dem nördlichen Afrika stammend, in Verrières angebaut, enthielt die abnorm grofse Menge von 3,44 pC. N. Ein ägyptischer Weizen mit kleinem, hartem Korn enthielt 3,29 pC. N; der glatte, weiche Weizen enthielt im Allgemeinen die geringste Menge Stickstoff. Diese grofsen Schwankungen erlauben nicht, eine Mittelzahl zu berechnen. Sie rühren wahrscheinlich zum Theil davon her, dafs die Weizensorten von verschiedenen Pflanzenvarietäten und Arten stammten. Es ist zu bedauern, dafs Peligot nicht eine nähere Prüfung der Eiweifskörper und eine vollständige Bestimmung der Menge und Zusammensetzung der Asche vornahm. — Der Wassergehalt ist sehr constant (Minimum 13,2, Maximum 15,2, Mittel 14,1).

Jules Reiset**) untersuchte 20 Weizensorten, russischen, englischen, sicilianischen etc. Ursprungs, meist in Frankreich cultivirt. Der Wassergehalt betrug im Minimum 12,2, im Maximum 16,5, im Mittel war er 14,4 pC.

*) Jahresb. von Liebig u. Kopp, 1849, 697; Dingler's polyt. Journal, LXI, 446.

**) Jahresb. von Liebig u. Kopp, 1853, 753.

Der Stickstoffgehalt schwankt mit Ausnahme von 2 Sorten (2,87 und 2,61 pC.) zwischen 1,71 und 2,45 pC., das Mittel aus allen Analysen beträgt 2,08 pC. für die getrockneten Samen. Die Schwankungen sind ungleich geringer, als bei den von Peligot untersuchten Weizenarten. Der Aschengehalt schwankt zwischen 1,61 bis 2,98 pC.*) Aus diesen Aschenbestimmungen ergiebt sich, dafs der Stickstoff- und Aschengehalt des Weizens nicht in einfachen Verhältnissen stehen.

Reiset fand auf 1,00 Theile Asche :

im Weizen Nr. 17)	0,70	Stickstoff	(2,98	Asche	und	2,09	N)
„ „ „ 8)	1,81	„	(2,19	„	„	2,87	„)
„ „ „ 19)	1,01	„	(2,13	„	„	2,15	„)
„ „ „ 4)	0,89	„	(2,10	„	„	1,87	„)
„ „ „ 15)	1,24	„	(1,61	„	„	2,00	„)

Sehr beachtenswerth ist die Beobachtung, dafs wenn man aus derselben Weizensorte die vollen, vollkommenen Körner und die mageren, runzlichen aussucht, sich oft ein beträchtlicher Unterschied ergiebt; letztere sind nämlich meist reicher an Stickstoff und Asche, dagegen ärmer an Wasser, als erstere.

An diese Beobachtung schliefsen sich Millon's **) interessante Wahrnehmungen über die Art der Eiweifskörper, die im Weizen und in den verschiedenen Körnern desselben Weizens enthalten sind. Er fand in einem rothen, englischen Weizen, aus dem Stickstoff berechnet, 10,3 pC. Eiweifsstoffe, aber nur ungefähr 6 pC. Kleber (direct durch Auskneten bestimmt). In einer anderen Sorte derselben Frucht, bei Guyotville in Algier gebaut, waren 11,5 pC. Eiweifsstoffe, aber gar kein Kleber, sondern nur eine trockene, zerreib-

*) Aus dem chem.-pharm. Central-Blatt für 1854, S. 145, wo sich in Betreff des Aschengehaltes mehrere Druckfehler vorfinden.

**) Jahresber. von Liebig und Kopp für 1854, S. 789.

liche Materie, 4,8 pC. betragend, enthalten. Bei der Untersuchung desselben Weizens, am gleichen Orte im folgenden Jahre geerndtet, fand Millon zweierlei Körner, eine kleine Menge sehr glatter, kleberreicher (11,8 pC.), und die gröfste Menge sehr mehlreich und weifs, ohne Klebergehalt.

Man findet fast nie einen Weizen, der nicht aus diesen beiden, früher bereits characterisirten Arten von Körnern bestehe, und es ist sehr wahrscheinlich, dafs der lösliche Eiweifsstoff, der in den eben erwähnten Fällen den Kleber vertritt, nicht identisch ist mit dem gewöhnlichen Pflanzeneiweifs oder dem Legumin, und dafs zwischen ihm und den Phosphaten wieder ein anderes Verhältnifs besteht, wie zwischen diesen und den genannten Eiweifsstoffen.

Millon theilt in der citirten Arbeit die Untersuchung einer Anzahl bei Lille cultivirter Weizensorten und aus Algier und Odessa mit. Er fand den Wassergehalt der französischen Sorten im Mittel von 7 Proben zu 17,1 pC., denjenigen der anderen im Mittel von 8 Proben zu 12,9 pC. Der Stickstoffgehalt schwankt bei 20 Proben, mit Ausschlufs der beiden Extreme (1,588 und 2,729 pC.), zwischen 1,637 und 2,435. Das Mittel aller Zahlen ist 1,97 für den getrockneten Samen. — Was in Betreff eines Verhältnisses zwischen der Summe der Aschenbestandtheile und dem Stickstoffgehalte bei Reiset's Resultaten gesagt wurde, gilt auch hier.

Die Untersuchung von Fehling und Faist *) ist die einzige umfassendere, mit in Deutschland cultivirten Getreidearten angestellte, in der zugleich Wasser, Stickstoff, Asche und Phosphorsäure bestimmt wurde. Ich bespreche dieselbe defshalb etwas ausführlicher.

Der Wassergehalt der einzelnen Getreidearten schwankt wenig; im Mittel beträgt er :

*) Dingler's polyt. Journ. CXXIV, 228.

für 7 Sorten Roggen 14,17 pC.
„ 6 „ Gerste 14,59 pC.
„ 8 „ Hafer 14,41 pC.

In 100 Theilen getrockneter Substanz fanden die beiden Chemiker folgende Gehalte an Phosphorsäure, Stickstoff und Asche :

	PO^5	N	Asche	Auf 1,00 PO_5 N	Auf 1,00 Asche N
Roggen von Ochsenhausen 1850	0,97	1,91	1,90	1,97	1,01
„ „ Hohenheim 1850	0,95	2,45	2,30	2,52	1,06
„ „ Kirchberg 1851	0,87	2,14	1,99	2,46	1,07
„ „ Hohenheim 1851	0,85	2,06	2,05	2,42	1,00
„ „ Ochsenhausen 1851	0,78	2,05	1,97	2,63	1,04
„ „ Ellwangen 1850	0,72	2,20	1,82	3,05	1,21
„ „ Ellwangen 1851	0,67	1,61	2,02	2,40	1,25
Gerste von Hohenheim 1850	1,13	2,44	2,82	2,16	0,87
„ „ Ellwangen 1850	1,13	1,88	2,62	1,66	0,72
„ „ Kirchberg 1850	1,07	2,04	2,92	1,90	0,69
„ „ Ellwangen 1851	1,07	1,99	3,04	1,86	0,65
„ „ Ochsenhausen 1851	0,95	1,86	2,78	1,96	0,67
„ „ Hohenheim 1851	0,86	2,13	2,73	2,48	0,78
Hafer von Hohenheim 1851	0,98	2,08	2,89	2,07	0,70
„ „ Hohenheim 1850	0,85	2,25	2,78	2,64	0,81
„ „ Ochsenhausen 1851	0,83	1,80	2,66	2,17	0,67
„ „ Kirchberg 1850	0,82	1,79	2,89	2,18	0,62
„ „ Kirchberg 1851	0,81	2,02	2,95	2,49	0,68
„ „ Ochsenhausen 1850	0,80	1,92	3,01	2,40	0,64
„ „ Ellwangen 1850	0,79	1,86	2,65	2,35	0,70
„ „ Ellwangen 1851	0,66	1,66	2,90	2,86	0,57
Winterweizen v. Hohenheim 1850	0,71	2,05	1,97	2,89	1,04
Winterigelweizen von Hohenheim 1851	0,72	1,95	1,97	2,71	0,99

In 100 Theilen enthalten die getrockneten Samen :

Roggen :	Niedrigster Gehalt	Höchster Gehalt	Mittlerer Gehalt
Phosphorsäure	0,67	0,97	0,83
Stickstoff	1,61	2,45	2,06
Asche	1,82	2,30	2,01
Gerste :			
Phosphorsäure	0,86	1,13	1,04
Stickstoff	1,86	2,44	2,05
Asche	2,62	3,04	2,82

Hafer :	Niedrigster Gehalt	Höchster Gehalt	Mittlerer Gehalt
Phosphorsäure	0,66	0,98	0,82
Stickstoff	1,66	2,25	1,91
Asche	2,65	3,01	2,84

Das relative Verhältnifs zwischen Phosphorsäure und Stickstoff aus dem mittleren Gehalt berechnet, ist folgendes :

Roggen	enthält	auf	1,00	PO^5	2,48 N
Gerste	„	„	1,00	„	1,97 N
Hafer	„	„	1,00	„	2,33 N

Fehling und Faist haben im Verhältnifs zur Phosphorsäure mehr Stickstoff gefunden, wie ich; dagegen haben sie die absolute Menge des Stickstoffes und namentlich der Phosphorsäure durchschnittlich niedriger erhalten. Auch die Schwankungen im Gehalte an Phosphorsäure bei derselben Getreidesorte sind viel erheblicher. Aehnliches zeigt sich bei der Bestimmung dieser Säure in Getreidearten von Way und Ogston, und es wäre möglich, dafs die Methode der Einäscherung nicht ohne Einflufs auf diefs Resultat gewesen sei *). Diese Chemiker haben alle ohne Zusatz von Baryt eingeäschert, sie erhielten also in ihrer Asche pyrophosphorsaure Salze. Abgesehen davon, dafs man nicht mit voller Sicherheit weifs, ob nicht unter diesen Umständen ein Verlust von Phosphorsäure beim Einäschern selbst zuweilen stattgefunden hat, liegt eine grofse Schwierigkeit in dem *vollständigen* Ueberführen der Phosphorsäure in die dreibasische Modification, auf welche man nicht genug Aufmerksamkeit verwenden kann **), da eine unvollständige Ueberführung wohl oft der Grund von ungenauen Bestimmungen ist. — Das Verhältnifs zwischen dem Stickstoffgehalt und der Gesammt-

---

*) Way und Ogston stellen diefs zwar nach Versuchen, welche sie in Folge der Strecker'schen Arbeit unternahmen, in Abrede.

**) Vgl. F. Keller, Fleischaschenanalysen, Annalen der Chem. und Pharm. LXX, 91; R. Weber, Bestimmung der Phosphorsäure, ebendas. LXX, 278 und Fresenius, ebendas. LXXXVI, 216.

menge der Asche ist nach diesen Bestimmungen ein constanteres, als das zwischen dem Stickstoffgehalt und der Phosphorsäure, und es lassen sich aus den relativen Mengen dieser letzteren beiden Bestandtheile, wie sie für die einzelnen Samen derselben Art von Fehling und Faist erhalten wurden, kaum Verhältnifszahlen für die betreffenden Samenarten im Allgemeinen ableiten.

Ich glaube aus den Resultaten der vorliegenden Untersuchung und aus bereits früher festgestellten Thatsachen einige allgemeine Folgerungen ziehen zu dürfen :

1) Der Gehalt der Getreidekörner an Wasser ist sehr constant, auch wenn dieselben unter den verschiedensten klimatischen und Boden-Verhältnissen gewachsen sind.

2) Verhältnifsmäfsig nicht so constant ist der Gehalt derselben an Phosphorsäure und an Stickstoff, doch bewegt er sich in bestimmten, ziemlich engen Grenzen.

Viele Abnormitäten, welche namentlich ältere Analysen ergaben, haben ihren Grund in einer mangelhaften Methode der Einäscherung, der Trennung und der Gewichtsbestimmung *).

3) Der Aschengehalt der von den Spelzen befreiten Getreidearten variirt ebenfalls innerhalb enger Grenzen. Beim ungeschälten Getreide sind die Schwankungen gröfser, weil der Aschengehalt wesentlich abhängt von dem Gewichtsverhältnifs der Spelze zur Frucht.

4) Die verschiedenen Mehlsorten, *von einer und derselben Frucht* gemahlen, enthalten, je weifser und feiner dieselben sind, um so weniger Stickstoff, um so weniger Salze und in

*) Dies ist sicher nicht zu viel gesagt, wenn man sich erinnert an die Versuche und Bestimmungen von Hermbstädt, die noch bis auf die neueste Zeit in den Lehrbüchern figuriren, und an die Erfahrungen des königl. preufsischen Landesökonomie-Collegiums.

diesen um so weniger phosphorsaure Verbindungen. Die feinsten Mehlsorten haben also als plastisches Nahrungsmittel geringeren Werth, wie die sogenannten geringeren Sorten.

5) Die Kleie von Getreide ohne Spelzen enthält eine sehr grofse Menge von Stickstoff und von Salzen. Die Asche derselben besteht gröfstentheils aus phosphorsauren Verbindungen und enthält nur wenig Kieselerde; sie unterscheidet sich dadurch wesentlich von der Asche der Spelzen. Die Kleie ist als ein höchst werthvolles Nahrungsmittel zu betrachten.

6) Die Früchte der Leguminosen enthalten mehr Stickstoff und meist mehr Phosphorsäure, als diejenigen der Getreidearten.

7) Das Verhältnifs der Phosphorsäure zu den Basen ist in den Getreidekörnern ein anderes, wie in den Hülsenfrüchten; jene enthalten *in der Asche* zweibasisch- *), diese dreibasisch-phosphorsaure Salze.

Damit ist nicht gesagt, dafs die in den *Leguminosenfrüchten* enthaltenen phosphorsauren Salze dreibasisch seien; es ist vielmehr Grund zur Annahme vorhanden, dafs die Phosphorsäure hier in derselben Modification, wie in den Getreidekörnern enthalten sei, und dafs *das Alkali*, was sich in der Asche *mehr* an diese Säure gebunden vorfindet, in den Samen mit dem für sie characteristischen Eiweifsstoff, dem Legumin, verbunden ist.

8) *Die Existenz der Eiweifsstoffe ist bedingt durch die Gegenwart der phosphorsauren Verbindungen. Zwischen den Eiweifsstoffen und der Phosphorsäure*, *resp. den phosphorsauren Salzen bestehen bestimmte Verhältnisse*, *so zwar*, *dafs*

---

*) Erdmann fand sogar in einer Weizenasche 60,4 pC. PO_5; diese Asche enthielt einbasisch-phosphorsaure Salze; Annal. d. Chem. u. Pharm., LIV, 353.

mit der Zunahme der Menge der Eiweifskörper eine proportionale Zunahme der Menge der Phosphorsäure, resp. der phosphorsauren Salze stattfindet.

9) *Diefs Verhältnifs ist für jeden der Eiweifsstoffe ein anderes: für das lösliche Pflanzeneiweifs, für das Legumin, für den Kleber. Die Früchte der Leguminosen, in welchen hauptsächlich Legumin mit löslichem Eiweifs vorkommt, enthalten auf dieselbe Menge Phosphorsäure ein und einhalb- bis zweimal so viel Stickstoff, als die Getreidekörner, deren Albuminate vorzugsweise aus Kleber mit wenig löslichem Eiweifs bestehen.*

10) *Wenn einer dieser Eiweifskörper in Samen derselben Pflanzenart und Varietät in gröfserer oder geringerer Menge durch einen anderen vertreten ist, wie solches Millon für Weizen gezeigt hat, so wird natürlich dadurch das Verhältnifs des Stickstoffes zur Phosphorsäure ein anderes.*

11) In den Getreidekörnern scheint das lösliche Eiweifs vorzugsweise in dem mittleren, stärkemehlreichen Theil enthalten zu sein, während die äufseren Theile des Samens die gröfste Menge von Kleber und mit diesem die gröfste Menge von Phosphorsäure enthalten.

12) Aus der Gesammtmenge der Asche einer Frucht kann man nur sehr bedingt auf ihren Gehalt an Stickstoff schliefsen, weil die Asche neben den Bestandtheilen, die zum Stickstoff, resp. zu den Eiweifsstoffen in unmittelbarer Beziehung stehen, auch solche enthält, bei denen diefs nicht der Fall ist, und weil sich die Basen — wenigstens bis zu einem gewissen Grade — vertreten können.

13) Aus dem Schwefelsäuregehalt der Aschen, bereitet nach den bisher üblichen Methoden, kann kein Schlufs auf den Schwefelsäuregehalt der organischen Substanz gemacht werden, aus welcher die Asche erhalten wurde.

Die Aschenanalysen der meisten Früchte ergaben einen bedeutenden Gehalt an Magnesia; es ist nachgewiesen, dafs

mindestens ein Theil dieser Base als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia in den Körnerfrüchten enthalten ist. Gerade bei der Erörterung des Verhältnisses zwischen den Mengen des Stickstoffes und der Phosphorsäure drängt sich die Frage auf, ob wir berechtigt sind, allen durch die Verbrennung mit Natron-Kalk erhaltenen Stickstoff als von Eiweifsstoffen herrührend zu betrachten, oder vielmehr, ob die Menge des Stickstoffes, der als Ammoniak in diesen Früchten enthalten ist, gegenüber der Menge desjenigen, den die Albuminate enthalten, so klein ist, dafs man den Ammoniakgehalt vernachlässigen darf, wie diefs bisher allgemein üblich war, ohne einen merklichen Fehler zu begehen. Ich hoffe, in einiger Zeit etwas zur Lösung dieser Frage beitragen zu können, ebenso wie ich auch die in der vorliegenden Untersuchung berührten Verhältnisse an anderen Pflanzenarten und Organen verfolgen und prüfen werde.

Ich genüge nur einer Verpflichtung, wenn ich gegen Herrn Prof. v. Liebig, in dessen Laboratorium ich die Arbeit ausführte, meinen Dank ausspreche für seinen Rath, mit dem er mich fortwährend unterstützte. Ebenso bin ich Herrn Director Dr. Fraas verpflichtet, dessen gütiger Vermittlung ich das ganze Material zur Untersuchung verdanke.

Anhang.

Ueber die Trennung der Phosphorsäure von dem Eisenoxyde und der Thonerde.

Die Eigenschaft der Weinsäure, eine Fällung von Eisenoxyd und Thonerde durch Ammoniak zu verhindern, benutzt man seit geraumer Zeit vielfach zur Trennung dieser Oxyde von der Phosphorsäure. Otto schlug die Methode vor länger

als zwanzig Jahren vor. Man löst zu dem Ende die phosphorsaure Verbindung in einer Säure, am besten in Salzsäure, und setzt dazu so viel Weinsäure, dafs beim Uebersättigen mit Ammoniak kein Niederschlag entsteht. Man fügt darauf zur ammoniakalischen Flüssigkeit eine Lösung von schwefelsaurer Magnesia, welche mit so viel Ammoniaksalz versetzt ist, dafs ätzendes Ammoniak in derselben keine Fällung hervorbringt. Die Phosphorsäure fällt als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia heraus. *) Man scheint anzunehmen, dafs in der Lösung eines Magnesiasalzes, welche mit so viel Ammoniaksalz versetzt ist, dafs caustisches Ammoniak darin keine Fällung hervorbringt, auch durch Weinsäure bei vorwaltendem Ammoniak keine Fällung entsteht. Diefs ist aber nur dann der Fall, wenn ein sehr grofser Ueberschufs von Ammoniaksalzen zugegen, oder wenn die Flüssigkeit sehr verdünnt ist. Im anderen Falle schlägt sich basisch-weinsaure Magnesia nieder, welche das Gewicht der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia vermehrt. Durch Auswaschen mit Ammoniak haltendem Wasser läfst sich dieselbe nicht entfernen. In diesem Umstande liegt eine Fehlerquelle, auf welche man, wie ich glaube, nicht hinlänglich aufmerksam gewesen ist. Fresenius **) und Will ***) heben zwar hervor, dafs sich dem Niederschlage von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia leicht krystallinische weinsaure Magnesia beimische, ohne aber näher auf die Sache einzugehen, oder ein Mittel anzugeben, wie der Uebelstand sicher vermieden werden könne.

---

*) Graham-Otto, Lehrb. d. Chemie, 2. Aufl., II, 2, 585; H. Rose, Handb. d. analyt. Chemie, 1851, II, 399, 522, 533; Fresenius, quantitative Analyse, 3. Aufl., II, 226.

**) Journal f. pract. Chemie, XLV, 258. Ebenso in der quantitativen Analyse a. a. O., „dafs man einen Ueberschufs von Magnesiasalz zuzusetzen vermeiden müsse“.

***) Anleitung z. chemischen Analyse, 2. Aufl., 137.

Ich will einige Worte darüber, sowie über die Entstehung und Eigenschaften dieses weinsauren Magnesiasalzes sagen, welches bis jetzt, so viel mir bekannt, nicht beschrieben worden ist.

Die neutrale weinsaure Magnesia bildet mit den entsprechenden weinsauren Salzen der Alkalien Doppelsalze, die auf ein Aequivalent Weinsäure ein Aequivalent Magnesia und ein Aequivalent Alkali enthalten. Diese Salze sind leicht in Wasser löslich, viel leichter als die neutrale weinsaure Magnesia. Durch Zusatz von Aetzammoniak entsteht in den Lösungen dieser Doppelsalze, wenn sie nicht sehr verdünnt sind, ein krystallinischer Niederschlag von basisch-weinsaurer Magnesia. Dieser Niederschlag hat die gleiche Zusammensetzung, ob er aus dem Kali-, Natron- oder Ammoniak-Doppelsalz abgeschieden worden ist.

Die Gegenwart von einem Aequivalent Ammoniaksalz auf ein Aequivalent Magnesiasalz verhindert bekanntlich die Abscheidung der Magnesia durch caustisches Ammoniak, weil sich Doppelsalze, z. B. von schwefelsaurem Ammoniak mit schwefelsaurer Magnesia, bilden. Auch wenn diese Basen an Weinsäure gebunden sind, bildet sich ein Doppelsalz, was aber durch caustisches Ammoniak in der Weise zerlegt wird, daſs basisch-weinsaure Magnesia und neutrales weinsaures Ammoniak entsteht:

$$4\,(C_8H_4O_{10}, NH_4O, MgO) + 2\,NH_4O = C_8H_4O_{10}, 4\,MgO + 3\,(C_8H_4O_{10}, 2\,NH_4O).$$

Die Schwerlöslichkeit der basisch-weinsauren Magnesia ist der Grund dieser Zerlegung, und nur ein sehr groſser Ueberschuſs von Ammoniaksalzen verhindert ihre Abscheidung, weil Salmiak haltendes Wasser die basisch-weinsaure Magnesia leichter löst, als Wasser.

Zu den folgenden Versuchen wurden Lösungen angewendet, die in 100 CC. enthielten:

6,04 Grm. schwefelsaure Magnesia,
15,00 Grm. Weinsäure,
5,35 Grm. Chlorammonium,

Lösungen also, die in gleichen Volumtheilen äquivalente Mengen dieser Körper enthielten.

Eine Mischung von 2 Vol. schwefelsaurer Magnesialösung mit 1 Vol. Weinsäurelösung bleibt, mit Ammoniak neutral oder schwach alkalisch gemacht, in der Kälte und beim Erwärmen klar. Wird diese Mischung mit mehr Ammoniak versetzt, so entsteht fast augenblicklich ein rasch sich vermehrender Niederschlag. Ebenso verhält sich eine Mischung aus gleichen Volumtheilen schwefelsaurer Magnesia- und Weinsäurelösung.

Setzt man zu 2 Vol. Magnesialösung, vermischt mit 2 Vol. Chlorammoniumlösung, 1 oder 2 Vol. Weinsäurelösung und Ammoniak im Ueberschufs, so entstehen in der Kälte nach einigen Minuten, schneller beim Erwärmen, Niederschläge. Die Niederschläge entstehen auch, wiewohl in geringerer Menge, wenn das gleiche oder doppelte Volum der ganzen Mischung an Wasser zugesetzt ist.

Gleiche Volumina Magnesia- und Weinsäurelösung (von jedem 1 Vol.) und 2 oder 3 Vol. Chlorammoniumlösung geben mit Ammoniak ebenfalls Niederschläge. Die Mischung mit 2 Vol. Chlorammoniumlösung giebt auch mit ihrem gleichen oder doppelten Volum Wasser gemischt geringe Niederschläge; die Mischung mit 3 Vol. Chlorammoniumlösung, mit ihrem gleichen Volum Wasser versetzt, ebenfalls, mit dem doppelten aber bleibt sie in der Kälte und beim Erwärmen, selbst nach 24 Stunden, vollkommen klar. Wendet man statt 3 Vol. Chlorammoniumlösung 8 oder 12 an, so entstehen wiederum, jedoch in der Kälte erst nach längerer Zeit, geringe Niederschläge. Beim Vermischen mit dem gleichen Volum Wasser entstehen dieselben nicht mehr.

Wenn man nach der Methode von Otto verfährt, so bleibt nach dem Ausfällen der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia stets ein Ueberschufs von Magnesia in Lösung; ein gröfserer oder geringerer Theil derselben wird als basisch-weinsaure Magnesia mit niederfallen, wenn nicht Ammoniaksalze in hinlänglicher Menge zugegen sind.

Man thut defshalb gut, sich eine Lösung von dem oben S. 134 angegebenen Gehalt an Weinsäure, schwefelsaurer Magnesia und Chlorammonium zu machen. Diese Mischung wird zwar für sich mit caustischem Ammoniak schwach getrübt, aber da doch mindestens $\frac{1}{3}$ ihres Magnesiagehaltes als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia herausfällt und da die Flüssigkeit, zu der sie gesetzt wird, ebenfalls ziemlich verdünnt ist, so hat man nicht zu befürchten, dafs weinsaure Magnesia mit niederfallen könnte. Wenn in 1000 CC. 10 Grm. Weinsäure, 4 Grm. schwefelsaure Magnesia und 11 Grm. Chlorammonium enthalten sind, so wird die Flüssigkeit auch für sich nicht durch caustisches Ammoniak getrübt.

Die Analyse der basisch-weinsauren Magnesia ergab folgende Resultate :

1) dargestellt aus einer Lösung von 1 Aequivalent Weinsäure und 2 Aeq. schwefelsaurer Magnesia durch Zusatz von Ammoniak : 0,931 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben, in Salzsäure gelöst, durch phosphorsaures Natron und Ammoniak gefällt, 0,819 Grm. 2 MgO, PO_5;

2) dargestellt aus einer Lösung von 1 Aeq. Weinsäure, 1 Aeq. Magnesia und 2 Aeq. Chlorammonium, durch Zusatz von Ammoniak :

a. 1,085 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben, wie oben behandelt, 0,973 Grm. 2 MgO, PO_5;

b. 2,106 Grm. derselben Substanz gaben geglüht und mit Schwefelsäure abgedampft 2,012 Grm. MgO, SO_3;

c. 1,1811 Grm. derselben Substanz gaben, mit chromsaurem Blei und saurem chromsaurem Kali verbrannt, 0,7915 Grm. CO_2 und 0,3924 Grm. HO;

3) dargestellt aus weinsaurem Magnesia-Natron durch Zufügen von Ammoniak : 1,078 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,962 Grm. 2 MgO, PO_5.

Aus diesen Zahlen berechnet sich für das bei 100° getrocknete Salz die Formel

$$C_8H_4O_{10}, 4\ MgO + 4\ HO$$

	berechnet	gefunden 1.	2a.	2b.	3.
C	19,23	—	18,28	—	—
H	3,20	—	3,69	—	—
MgO	32,68	31,99	32,58	32,26	32,46.

Die basisch- weinsaure Magnesia stellt ein weifses, sandiges Krystallpulver dar. Unter dem Mikroscop sieht man linsenförmige Körner, an denen man nur dann eine krystallinische Structur wahrnehmen kann, wenn sich das Salz sehr langsam aus verdünnter Lösung abgeschieden hat. An geritzten Stellen des Glases setzt es sich wie die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia an. Beim Glühen im Tiegel schmilzt das Salz nicht; es schwärzt sich nur vorübergehend und es ist nicht schwieriger, einen weifsen Rückstand zu erhalten, als wenn man phosphorsaure Ammoniak-Magnesia glüht. Ueber 100° erhitzt verliert das Salz Wasser, ohne sich zu bräunen. Es löst sich in 4100 Theilen Wasser bei mittlerer Temperatur. Seine Löslichkeit in mit Aetzammoniak versetztem Wasser ist die gleiche.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden im Auftrage des General-Comité's der landwirthschaftlichen Vereine von Bayern ausgeführt und sind hier mit Genehmigung desselben mitgetheilt.

Ueber die Verbindungen des Tantals mit Fluor; von *H. Rose**).

Das Hydrat der Tantalsäure löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in wässeriger Fluorwasserstoffsäure zu einer klaren Flüssigkeit auf. Die Auflösung trübt sich nicht durch das Erhitzen, auch nicht durch das Zusetzen von Schwefelsäure. Man kann die Lösung, mit Schwefelsäure versetzt, durch das Abdampfen concentriren, ohne dafs Tantalsäure sich ausscheidet. Nur wenn sie zu einem kleinen Volumen gebracht worden ist, wird sie etwas trübe; beim ferneren Abdampfen aber, wenn die Schwefelsäure concentrirt worden ist, löst sich durch Erwärmen die ausgeschiedene Tantalsäure wieder auf.

Wird die Lösung der Tantalsäure in Fluorwasserstoffsäure erhitzt und abgedampft, so verflüchtigt sich Tantalfluorid; es bleibt ein Rückstand, aus dem beim Glühen ein weifser Rauch von Tantalfluorid entweicht, während Tantalsäure zurückbleibt. — Auch wenn man zu der Lösung der Tantalsäure in Fluorwasserstoffsäure Schwefelsäure setzt, so kann durch das Abdampfen und durch Verjagung der Schwefelsäure nicht die ganze Menge der Tantalsäure wieder erhalten werden; es ist jedoch der Verlust nur ein sehr geringer.

Geglühte Tantalsäure löst sich nicht in Fluorwasserstoffsäure auf. Wenn man sie damit abdampft, Schwefelsäure hinzufügt und den trockenen Rückstand in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak glüht, so erhält man die ganze Menge der angewandten Tantalsäure wieder. Mit Fluorammonium gemengt und geglüht wird aber die geglühte Tantalsäure gänzlich verflüchtigt.

*) Berl. Acad. Ber. 1856, 436.

Das Tantalfluorid hat, wie das schon Berzelius hervorgehoben hat, eine ausgezeichnete Neigung, sich mit Fluormetallen zu Doppelverbindungen zu vereinigen.

Mit Fluorkalium verbindet es sich in mehreren Verhältnissen, und auch Berzelius hat keine einfache Verbindung, sondern Mengungen oder Zusammenkrystallisirungen von $KF + TaF^2$ und von $KF + 2\,TaF^2$ erhalten. — Mit Fluornatrium aber erhält man die Verbindung $NaF + TaF^2$, welche freilich nicht dem neutralen tantalsauren Natron entspricht.

Ueber einige Zersetzungsproducte der sogenannten Proteïnverbindungen;

von Dr. *Mühlhäuser* in Speyer.

Zweite Abhandlung.

In einer ersten Abhandlung *) wurden zwei Zersetzungsproducte beschrieben, welche bei Einwirkung von rauchender Salpetersäure und Salzsäure auf alle Proteïnkörper sich bilden. Das eine derselben, Chlorazol, ein sehr flüchtiger Körper, wird erhalten, wenn die so behandelten Albuminate der Destillation unterworfen werden; das andere ist nicht flüchtig und scheidet sich bei diesem Verfahren als klare, zähflüssige Masse im Rückstand in der Retorte ab.

Diese beiden Körper, obwohl beträchtlich an Menge, sind indefs nicht die einzigen Producte dieser Zersetzung. Die Mutterlauge, von jenem zweiten Körper getrennt, enthält aufser einer wechselnden Menge von Oxalsäure und der

*) Diese Annalen XC, 171.

Asche noch zwei andere ebenfalls nicht flüchtige Körper, wovon der eine ölartig flüssig, der andere in Körnern krystallinisch sich ausscheidet.

In diese vier Körper verwandelt sich der bei weitem gröfste Theil des zersetzten eiweifsartigen Stoffs. Sein Schwefel oxydirt sich zu Schwefelsäure und obwohl diese Zersetzung nur nach und nach vor sich geht und bei Ausscheidung des zweiten Körpers noch nicht vollendet ist, da später von Neuem Schwefelsäure auftritt, so findet sich doch kein schwefelhaltiger Körper in der Mutterlauge.

Andere Stoffe treten ebenfalls nicht auf, wenn die beschriebene Zersetzungsweise eingehalten wird, und die beim Ueberwiegen der einwirkenden Salpetersäure zuletzt sich zeigenden krystallinischen Körper können daher nur als secundäre Producte betrachtet werden.

Die zwei noch nicht beschriebenen Körper werden leicht aus der Mutterlauge durch folgendes Verfahren erhalten.

Darstellung des dritten und vierten Körpers.

Die von dem früher beschriebenen Körper getrennte Mutterlauge enthält noch eine beträchtliche Menge der beiden angewandten Säuren, besonders der Salzsäure. Man verjagt sie, bis die Lauge consistenter und, wenn keine freie Salpetersäure mehr vorhanden ist, braun wird. Nach einiger Zeit, oft erst nach mehreren Tagen, bildet sich nun eine Krystallisation von freier Oxalsäure und nach Trennung wohl auch eine zweite von oxalsauren Alkalien und freier Säure. Tritt keine Ausscheidung in der weiter eingeengten Mutterlauge mehr ein, so setzt man nun der dicklichen Flüssigkeit das drei- bis vierfache Volum kaltes Wasser zu. Es entwickelt sich ein aromatischer Geruch und die Ausscheidung des dritten Körpers beginnt nun in feinen braunrothen oder dunkelbraunen Tröpfchen, die vom Rande aus sich senken

und zusammenfliefsen, oder derselbe bleibt auf dem Boden des Gefäfses als getrennte Schichte zurück. Man concentrirt die übrige Mutterlauge von Neuem und läfst einige Tage stehen, worauf der vierte Körper langsam in braun gefärbten krystallinischen Kugeln auf der Oberfläche und in ähnlichen Krusten am Grund der Schale erscheint. Diefs Verfahren läfst sich wiederholen. Nach zwei Abscheidungen beider Körper ist die Mutterlauge gröfstentheils erschöpft; der nicht unbedeutende Rest von beiden Körpern wird darin durch die Salze der Asche in Lösung erhalten, und es ist nur durch umständliche Processe möglich, die Scheidung weiter zu führen. Dieser Rest der Mutterlauge löst sich auch in Alkohol nach Abscheidung der schwefelsauren Salze und verhält sich wie eine Verbindung des dritten Körpers mit Alkalien; beide blähen sich, auf Platinblech bis zur Bildung von Kohle erhitzt, enorm auf und geben gleichen Geruch beim Verkohlen. Läfst man die erste concentrirte Mutterlauge ohne Wasserzusatz länger stehen, so scheidet sich der vierte Körper vor dem dritten und nach der Oxalsäure ab.

Der dritte Körper wird ungefähr in derselben Menge gebildet, wie die beiden ersten; die des vierten ist viel geringer und beträgt nur etwa den vierten Theil davon, dagegen ist die Menge der Oxalsäure gewöhnlich eben so grofs und oft gröfser, als die von einem der drei ersten Körper.

Beschreibung und Analyse des dritten Körpers.

Derselbe ist im Aeufseren ähnlich dem früher beschriebenen nicht flüchtigen Körper, doch dünnflüssiger und von ölartiger Consistenz. Er ist tief braunroth, wenn er aus der salzsauren Mutterlauge sich ausscheidet, heller dagegen und klar, wenn dieselbe noch Salpetersäure enthielt, von starkem und angenehmem, gewürzigem Geruch und saurer Reaction.

Er löst sich leicht in Alkohol und etwas leichter als der zweite Körper in Wasser.

Auch in allen übrigen Eigenschaften stimmt dieser Körper mit dem vorigen sehr nahe überein. Auch er verbrennt mit Kohle, die sich leicht verflüchtigen läfst, er verpufft nicht und ist ebenfalls frei von Schwefel. Er krystallisirt unter keinen Umständen; in der Kälte wird er undurchsichtig und starr. Seine Consistenz, die tiefrothe Farbe und der eigenthümliche Geruch, die viel gröfsere Löslichkeit in Salpetersäure und die Umstände, unter denen er erhalten wird, unterscheiden ihn aber auch im Aeufseren schon hinlänglich von dem ihm verwandten, früher beschriebenen Körper.

Zu seiner Reindarstellung wurde die filtrirte alkoholische Lösung vom Alkohol befreit, wiederholt mit heifsem Wasser behandelt und über Schwefelsäure in der Leere getrocknet.

I. 0,2685 Grm. davon mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,364 CO_2 und 0,1075 HO.

II. 0,162 Grm. gaben 0,211 CO_2 und 0,066 HO.

III. 0,574 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt gaben 23,8 CC. feuchtes Stickgas über 188^{mm} Quecksilber und 166^{mm} Kalilauge bei 30° C. und 753^{mm} Bar. = 3,2 pC. Stickstoff.

IV. 0,243 Grm. einer anderen Darstellung lieferten 0,3155 CO_2 und 0,097 HO.

V. 0,3288 Grm. gaben 0,3115 Chlorsilber.

IV. 0,245 Grm. gaben 0,232 Chlorsilber.

Auch in diesem Körper läfst sich der Stickstoff nicht in der Form von Ammoniak bestimmen; man erhält bei diesem Versuch nur 0,6 pC. Stickstoff.

Die angegebenen analytischen Resultate führen zu der empirischen Formel $C_{26}H_{18}Cl_3NO_{18}$, wie folgende Berechnung zeigt :

	berechnet		gefunden			
C_{26}	156	35,57	35,52	35,14	35,4	—
H_{18}	18	4,15	4,4	4,4	4,3	—
Cl_3	106,5	24,2	—	—	23,42	23,41
N	14	3,1	3,2	—	—	—
O_{18}	144	32,8	—	—	—	—
	438,5	100,0.				

Diese Formel ist ungewöhnlich durch den hohen Gehalt an Sauerstoff und bei Berücksichtigung des Chlorgehalts auch an Wasserstoff. Von anhängendem hygroscopischem Wasser war der Körper jedoch frei und er wird unverändert aus seinen Lösungen wieder erhalten. Ein später zu beschreibendes Zersetzungsproduct von ähnlicher Zusammensetzung entfernt jeden Zweifel darüber, dafs ihm dieser Gehalt eigenthümlich ist.

Verbindungen in fester Form, welche krystallisiren oder sich wenigstens zur Bestimmung seines hohen Atomgewichts eignen würden, lassen sich jedoch nicht darstellen. Die Niederschläge mit Silberlösung sind stets amorph, braun, in Wasser zum Theil löslich und damit gelatinirend; sie schwärzen sich bald und enthalten selbst unter sich ganz ungleiche Mengen und viel mehr Silber, als dem Atomgewichte entspricht, das den Analysen gemäfs nicht niederer aufgestellt werden kann, während man eher Gründe hätte es zu verdoppeln. Die Barytverbindung, dargestellt durch Zusatz von Barytwasser zur weingeistigen Lösung des Körpers, ist ebenfalls amorph, braun, schwerlöslich in Wasser und zeigt ein gelindes Verpuffen beim Glühen, was nicht stattfindet bei den Verbindungen mit Kali und Natron, in welchen der Körper leicht löslich ist. Wässeriges Ammoniak löst ihn kaum auf und verbindet sich nicht damit; Metallsalze geben amorphe, sehr gefärbte Niederschläge. Beim Trocknen aller Verbindungen verflüchtigt sich ein Theil der organischen Substanz. Ich

unterlasse die näheren Angaben der Versuche, das Atomgewicht aus den Verbindungen zu bestimmen, wozu sie nicht geeignet scheinen, — man müfste denn annehmen, dafs eine gröfsere Menge seiner Atome von Wasserstoff durch Basen ersetzbar wäre. Das Verhältnifs von Stickstoff zu Chlor in dieser Substanz und die procentische Menge beider zusammen geben in dieser Beziehung eine eben so brauchbare Grundlage, als die Einführung eines electropositiven Körpers.

Beschreibung und Analyse des vierten Körpers.

Im Verhältnifs zu den bisher beschriebenen Substanzen ist die Bestimmung dieses Körpers leicht. Er erscheint in der Mutterlauge der zersetzten Albuminate in krystallinischen harten braunen sandkorngrofsen Kugeln oder daraus gebildeten Krusten, die sich in ungefähr 16 Theilen heifsem, aber erst in 70 Theilen kaltem Wasser lösen, aus dem sie etwas langsam in derselben Form oder in gröfseren Warzen sich wieder ausscheiden. Er ist gewöhnlich in Begleitung von Oxalsäure, von der er bei etwas kleineren Mengen schwer zu befreien ist. Seine Lösung ist sauer. In der Form von Warzen oder Kugeln enthält er stets Asche, namentlich Kalk, als saures Salz; doch kömmt er auch frei in der Mutterlauge vor in gelblichen Krümchen von unbestimmter Form. Durch oft wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt ist er schneeweifs, geruchlos und läfst sich sublimiren, indem er schmilzt und seine Asche zurückläfst, die nie frei von Kohle ist. In der Umgebung der erhitzten Stelle setzt er sich sogleich wieder nieder in Flocken, welche aus äufserst feinen mikroscopischen Nadeln bestehen. Diese sind viel schwerer löslich in kaltem, lösen sich aber eben so leicht in kochendem Wasser, auch in 39 Theilen Alkohol und 83 Aether. Indem man diese Substanz auf dem Boden einer Proberöhre mit eingefügtem Ther-

mometer sublimirt, ergiebt sich eine Temperatur von 212° C., bei welcher der Beschlag den Quecksilberbehälter verläfst.

Die nähere Bestimmung ihrer Elemente ergab, dafs sie frei ist von Chlor und Stickstoff.

Bei der Analyse ergaben :

0,2405 Grm. Substanz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,363 Kohlensäure und 0,078 Wasser.

0,187 Grm., aus Wasser krystallisirt, gaben 0,281 Kohlensäure und 0,064 Wasser.

0,413 Grm., wiederholt sublimirt, gaben 0,622 Kohlensäure und 0,1335 Wasser.

Dieser Körper verbindet sich leicht mit Basen. Characteristisch ist besonders sein Silbersalz, das aus der Auflösung aller neutralen und sauren Salze durch Silberlösung weifs und amorph gefällt wird. Es ist ein feines weifses schweres Pulver, sehr schwerlöslich in Wasser und nicht krystallinisch; in warmer Salpetersäure gelöst scheidet es sich aber in feinen, rasenartig gruppirten Nadeln aus, die Silbersalz und nicht freie Säure sind. Bei leichtem Erhitzen bräunt sich dieses Salz und verpufft ohne zu erglühen, indem Kohlensilber in schwarzen langen Gräupchen umhergeschleudert wird, das dann rasch seine Kohle abgiebt und sich in reines Silber verwandeln läfst. Es verhält sich also wie die Silbersalze einer Reihe zweibasischer Säuren und erlaubte dadurch einen Schlufs auf die Natur des sauren Körpers. Da die Atombestimmung aus der leicht rein zu erhaltenden und wasserfreien Silberverbindung besonders wünschenswerth erschien, so führte ich sie aus, indem ich sie mit dem zwei- bis dreifachen Volum reinen Stärkmehls mischte und vorsichtig zum Glühen brachte *).

---

*) Auf diese Weise läfst sich auch das oxalsaure Silber analysiren; es enthält kein Wasser.

0,419 Grm. gaben 0,274 Grm. Silber = 65,3 pC.

Diese analytischen Daten, so wie die beschriebenen Eigenschaften dieser Säure ergeben, dafs sie mit Fumarsäure identisch ist. Fumarsäure $C_8H_4O_8$ verlangt :

	berechnet		gefunden		
C_8	48	41,38	41,1	40,9	41,1
H_4	4	3,45	3,58	3,8	3,6
O_8	64	55,17	—	—	—
	116	100,00.			

Das Silbersalz, $C_8H_2Ag_2O_8$, verlangt 65,4 pC. Silber.

Auch die Atombestimmungen aus dem Baryt- und Kalisalz bestätigten überdiefs die Identität mit Fumarsäure, so wie die Eigenschaft, in äufserst verdünnter Lösung mit Silbersalpeter noch einen Niederschlag zu geben. Dieser entsteht erst nach 12 Stunden. Dagegen fand ich in dem eingedampften Waschwasser des Silbersalzes eine geringe Menge davon, welche in derselben Weise verpuffte.

Wenn eine nicht zu kleine Menge des nur durch Umkrystallisiren gereinigten Zersetzungsproducts zwischen zwei Uhrgläsern rasch sublimirt wird, so beschlägt sich das obere Glas mit wasserhellen Tröpfchen, während die übrige Substanz sich im Umkreis der erhitzten Stelle unten wieder niedersetzt. Jene Tröpfchen schwimmen in zugefügtem Wasser ohne sich merklich zu lösen oder zu verändern. Sobald sie aber, trocken oder im Wasser, mit der Spitze einer Nadel u. s. w. berührt werden, so krystallisiren sie augenblicklich zu einer wachsähnlichen undurchsichtigen Masse, und diefs setzt sich vom Berührungspunkte rasch fort, so weit der Beschlag zusammenhängt. Isolirte Tröpfchen bleiben lange Zeit klar, wenn sie nicht für sich berührt werden. Sie lassen sich in derselben Form noch einmal sublimiren, auch wenn sie erstarrt waren, und sie sind nicht löslicher in Wasser als Fumarsäure, in die sie übergehen. Sie sind daher nicht identisch

mit der leicht löslichen Maleïnsäure, der ich überhaupt gar nicht begegnet bin. Wahrscheinlich sind sie das Anhydrid; bei der Sublimation der reinen Säure findet diese Erscheinung nicht statt. Aehnliches fand Toel beim Styracin (diese Annalen LXX, 2).

Die dieser Säure metamere Aconitsäure ist leicht löslich und nicht flüchtig. Die übrigen zweibasischen Säuren, die sich bilden bei der Zersetzung von Fetten und andern Körpern durch Salpetersäure, haben in Eigenschaften und auch in der Zusammensetzung keine Aehnlichkeit mit dem abgehandelten Körper und eben so wenig kommen sie in der Mutterlauge neben ihm vor. Es wird von manchen älteren Autoren angeführt, dafs bei der Zersetzung von Proteïnkörpern mit Salpetersäure sich Aepfelsäure, Zuckersäure u. s. w. bilden (vergl. Gmelin's Handb., 3. Aufl., II, 1054; Berzelius Lehrb. IX, 821). Ob es der obige Körper war, der zu dieser Annahme geführt hat, ist mir sehr zweifelhaft. Die Fumarsäure entsteht hier nicht aus Aepfelsäure: aus dem rohen, noch gefärbten Zersetzungsproduct erhält man mittelst Silberlösung ein gelbes, im Filtrat ein weifses Silbersalz, das sich ganz wie das reine verhält und 64 pC. Silber zurückläfst. Aepfelsaures Silber verpufft nicht und hat 62 pC. Silber. Zuckersäure ist amorph und nicht flüchtig. Ich führe diefs noch an, um einem Schlufs auf Präexistenz eines Kohlenhydrats oder fetten Körpers in den Albuminaten vorzubeugen, wie denn auch die beträchtliche Quantität dieses Zersetzungsproducts die Annahme einer mechanischen Beimischung solcher Stoffe ausschliefst.

Man kennt bisher Bernsteinsäure und auch Oxalsäure als Ausscheidungsproducte des Thierkörpers, welche sonach denselben Ursprung wie diese Säure haben könnten.

Zersetzungsproducte der beiden nicht flüchtigen Körper.

Diese beiden sich sehr ähnlichen zusammengesetzten Körper sind es hauptsächlich, in die bei der angewandten Untersuchungsmethode der organische Theil des Proteïnkörpers sich umwandelt. Indem sich, in einer gleichen Periode der Zersetzung, kleinere Atomgruppen in der Form von Chlorazol und Fumarsäure davon trennen und gleichzeitig Oxalsäure in wechselnder Menge und Schwefelsäure als Endproducte erscheinen, während der gröfste Theil des Stickstoffs gasförmig entweicht, bleiben diese beiden Körper als nicht flüchtig unter Aufnahme eines Theils der einwirkenden Agentien zurück.

Es liefs sich erwarten bei der grofsen Aehnlichkeit ihrer Form und Zusammensetzung, dafs sie auch gegen die verschiedenen chemischen Einwirkungen sich ähnlich verhalten würden. Die anorganischen Elemente ganz oder theilweise aus den unzersetzten Körpern auszuscheiden oder durch andere zu substituiren, hat sich indefs, so wünschenswerth es gewesen wäre, nicht als thunlich erwiesen. Nach einer Reihe zu diesem Zweck eingeschlagener Methoden mufste davon abgestanden und durch Zersetzung in einfache Körper Einsicht in die Zusammensetzung des Ganzen gesucht werden. Auch hierzu wurden verschiedene Wege nach der Reihe versucht. Es ergab sich aber dabei, dafs nur eine sehr energische Einwirkung im Stande ist, die gebildeten Atomgruppen beider Körper in kleinere und einfache Factoren zu zerlegen. Ich beschreibe hier die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf beide Körper.

Zersetzung des zweiten Körpers durch rauchende Salpetersäure.

Der in der ersten Abhandlung beschriebene nicht flüchtige Körper, dem ich die empirische Formel $C_{24}H_{12}Cl_3NO_8$

beigelegt habe, wurde mit dem Hundertfachen rauchender Salpetersäure (von 1,5 spec. Gewicht) destillirt.

Beim Erhitzen findet Lösung statt und bei der Destillation tritt in die Vorlage neben der Salpetersäure ein Körper mit allen Eigenschaften des schon beschriebenen Chlorazols, jedoch in geringer Menge, ein Zehntel etwa vom Gewicht des zersetzten Körpers betragend. Bei Unterbrechung der Einwirkung bildet sich in der erkalteten Retorte eine beträchtliche Krystallisation, die indefs beim Erwärmen sogleich wieder die frühere flüssige Form annimmt und sich löst. Es ist diefs ein Zwischenkörper, der auch in heifsem Wasser löslich ist, beim Erkalten halb krystallinisch und undurchsichtig wird und zur näheren Untersuchung nicht geeignet schien. Bei fortgesetzter Einwirkung der zurückgegossenen oder neu zugefügten Salpetersäure mindert sich die Bildung von Chlorazol und hört zuletzt auf, während nun Spuren eines krystallinischen Körpers in die Vorlage mit übergeführt werden. Die Einwirkung ist hier beendet und man trennt einen beim Erkalten in der Retorte ausgeschiedenen krystallinischen Körper von seiner Mutterlauge durch Abgiefsen oder durch ein mit Asbest unterlegtes doppeltes Filter. Die Menge dieses sich ausscheidenden Körpers nimmt während der Zersetzung stufenweise ab und ist zuletzt ausnehmend gering, indem der Hauptkörper in der Mutterlauge gelöst bleibt.

Rascher und sicherer in Bezug auf Reinheit der Producte geht die Zersetzung vor sich, wenn die Mutterlauge mehreremal von den zusammenhängenden Krystallen, die in der Retorte zurückbleiben, abgegossen und durch neue Säure ersetzt wird. Drei Einwirkungen reichen dann meistens hin zur vollständigen Zersetzung und der krystallinische Körper verändert sich nun nicht weiter. Seine Menge beträgt ebenfalls kaum den zehnten Theil des ursprünglichen Körpers. Das in der Mutterlauge gelöste Hauptproduct wird durch Destillation

von der Salpetersäure befreit, wobei es Nichts mehr ausscheidet. Es ist von der Form des Mutterkörpers, aber es ist bei hoher Temperatur flüchtig, läfst keine Kohle zurück und hat eine andere Zusammensetzung.

Oxalsäure wird bei dieser Operation nicht gebildet.

a) Das hierbei auftretende Chlorazol ist bei gleichen äufseren Eigenschaften verschieden von dem direct aus den Proteïnkörpern entstehenden ähnlichen Körper. Es setzt sich folgendermafsen zusammen :

I. 0,238 Grm. davon mit Wasser geschüttelt und mittelst Chlorcalcium getrocknet gaben 0,105 Grm. CO_2 und 0,023 HO.

II. 0,1615 Grm. einer anderen Darstellung gaben 0,0757 Grm. CO_2 und 0,0165 HO.

III. 0,191 Grm. desselben Körpers gaben 0,297 Grm. Chlorsilber.

IV. 0,249 Grm. gaben 29,5 CC. feuchtes Stickgas bei 25° C. und 755^{mm} Barometerstand.

V. 0,251 Grm. einer dritten Bereitung gaben 0,391 Grm. Chlorsilber.

VI. 0,212 Grm. davon gaben 29,8 CC. feuchtes Stickgas bei 18° C. und 751^{mm} Barometerstand.

Hieraus ergiebt sich die Formel $C_4H_2N_2Cl_2O_8$, welche erfordert :

	berechnet		gefunden	
C_4	24	12,70	12,03	12,78
H_2	2	1,06	1,07	1,13
Cl_2	71	37,6	38,4	38,5
N_2	28	14,8	13,1	15,7
O_8	64	33,8	—	—
	189	100,0		

Der Mehrgehalt an Chlor könnte von etwas aufgelöstem Chlorcalcium kommen, ist indefs bei der Berechnung einer so niederen Formel ohne Belang.

Diese Resultate scheinen mir eine ziemlich sichere Begründung der Ansicht, welche Schlofsberger (Thierchemie, S. 240) über das in der ersten Abhandlung beschriebene Chlorazol aufgestellt hat, dafs jenes zwei Atome Wasserstoff mehr, als berechnet worden, enthalte und in die dem Leimzucker homologe Gruppe gehöre. Denn die Aufstellung obiger Formel mit nur einem Atom Wasserstoff ergäbe nur 0,58 pC. desselben, hingegen mit drei Atomen müfsten über 1,57 pC. erhalten werden. Obiger Körper kann sonach als Chlornitrat von Glycocoll betrachtet werden, so wenig auch seine äufseren Eigenschaften diese Ansicht zu bestätigen scheinen.

b) Das krystallinische Product obiger Zersetzung ist weifs, äufserst locker, besteht aus feinen gleichartigen, langen, weichen und seideglänzenden Nadeln, riecht angenehm, der Benzoë ähnlich. Es schmilzt schon bei geringen Hitzegraden und läfst sich leicht und in derselben Form sublimiren, wobei sich indessen viel verflüchtigt. In einer Röhre erhitzt sublimirt es in grofsen farblosen eisähnlichen Blumen an die Wände, ist dann hart und schwer zu trennen. Es ist in Alkohol sehr leicht löslich, löst sich aber auch in heifsem Wasser mit der Eigenschaft, vor der Lösung ölartig geschmolzen unterzusinken, wie sie auch z. B. die Nitrobenzoësäure besitzt. Es scheidet sich daraus beim Erkalten in flockigen Krystallen wieder aus. Seine Reaction ist stark sauer.

Diese Substanz enthält ebenfalls Chlor. Dagegen ist sie, was sich nicht erwarten liefs, frei von Stickstoff, wie eine regelmäfsige Analyse mit Kupferoxyd ergeben hat. Sie verflüchtigt sich bei 100° C. schon merklich.

I. 0,120 Grm. dieses voluminösen Körpers, aus Wasser krystallisirt, gaben 0,1765 Kohlensäure und 0,028 Wasser.

II. 0,1565 Grm. gaben 0,2471 Chlorsilber.

III. 0,152 Grm. einer anderen Darstellung gaben 0,2257 Kohlensäure und 0,036 Wasser.

IV. 0,217 Grm. gaben 0,303 Chlorsilber.

V. 0,1615 Grm. einer weiteren Darstellung gaben 0,2471 Kohlensäure und 0,034 Wasser.

Aus diesen Resultaten ergiebt sich zwar ein Verhältnifs von Chlor zu Kohlenstoff wie 1 zu 7; sie entsprechen indefs nicht der Chlorbenzoësäure mit 2 Atomen Chlor, welche 44 pC. Kohlenstoff enthalten müfste. Dagegen stimmen sie besser mit der Zusammensetzung der zwei Atome Sauerstoff mehr enthaltenden Bichlorsalicylsäure überein, welche enthält :

	berechnet		gefunden		
C_{14}	84	40,37	40,1	40,5	41,72
H_4	4	1,93	2,7	2,6	2,3
Cl_2	71	34,29	34,17	34,53	—
O_6	48	23,21	—	—	—
	207	100,00.			

Von Cahours ist bereits eine Bichlorsalicylsäure beschrieben worden (Gmelin, Handb. VI, 230), die in vielen Eigenschaften übereinstimmt. Sie wird indefs von Salpetersäure schwer gelöst und zersetzt. Dieser Körper ist dagegen leicht löslich in heifser Salpetersäure und scheidet sich unverändert wieder aus, wie schon seine Darstellung zeigt. Er verbindet sich leicht mit Basen und die Salze der Alkalien sind in kaltem Wasser löslich. Vom Natronsalz, das etwas gelblich und krystallinisch ist, gaben 0,2409 Grm. 0,090 salpetersaures Natron = 0,032 NaO. Diefs ergiebt das Atomgewicht zu 203,7. Das Kalisalz ist röthlich und krystallinisch. 0,1172 des sauren Körpers gaben in Alkohol gelöst und mit Kalilösung neutralisirt 0,1459 Grm. lufttrockenes Salz, was einem Atomgewicht von 192,7 entspricht. Die Niederschläge der alkalischen Salze mit Silberlösung sind amorph und roth-

braun, in verdünnter Lösung gelatinirend und können nicht krystallinisch erhalten werden; ihre Zusammensetzung ist unbeständig. 0,194 Grm. einer Silberverbindung hinterliefsen 0,064 reines Silber, kein Chlorsilber. Diefs ist 33 pC. Silber; die Rechnung verlangt 34,4 pC.

Es mufs hier bemerkt werden, dafs dieser krystallinische Körper bei früheren Darstellungen in mehreren Fällen von anderer als der oben angegebenen Zusammensetzung erhalten wurde. Sein Gehalt an Kohlenstoff betrug mehremal 45 pC.; bei andern stieg er noch höher, bei gleichem äufserem Verhalten. Diese Bestimmungen wurden zu einer Zeit ausgeführt, wo ich den Chlorgehalt des Körpers für das Zeichen einer noch unvollkommenen Zersetzung und ihn selbst für Nitrobenzoësäure hielt; ich kann daher die jenem Kohlenstoffgehalt entsprechende Chlormenge nicht angeben. Der von ihm sich trennende nächstfolgende Körper hält nur 34 pC. Kohlenstoff. Wahrscheinlich entsprechen jene Zahlen der bichlorsalicyligen Säure und der einfachen chlorsalicyligen Säure, worauf auch mehrere abweichende Atomgewichtsbestimmungen hinweisen. Ich unterlasse die nähere Angabe dieser Analysen. Von einer Nitrirung konnte aber, wie sich leicht berechnen läfst, jenes Resultat nicht kommen.

c) Als drittes Product dieser Zersetzung bleibt ein Körper in grofser Menge in der Mutterlauge gelöst, welcher, daraus isolirt und mit heifsem Wasser gereinigt, die gröfste Aehnlichkeit in der Form mit dem unzersetzten Mutterkörper hat. Er ist klar, dickflüssig, läfst sich trocken in Fäden ziehen, ist von schwach gelbröthlicher Farbe, leicht löslich in warmer Salpetersäure, durch die er nicht weiter verändert wird, so wie in Alkohol und Aether, schwerlöslich in Wasser. Er reagirt stark sauer, ist geruchlos, zieht sehr begierig Wasser aus der Luft an und giebt beim Erhitzen einen zum Husten reizenden, eigenthümlich riechenden Dampf. Er ist

dabei unverändert flüchtig, kriecht in Röhren erhitzt an den Wänden in die Höhe, ohne seine Farbe zu ändern und hinterläfst beim Verdampfen keine Kohle.

Diese Substanz enthält Chlor und Stickstoff; sie explodirt jedoch nicht. Bei den Analysen ist hier besondere Sorgfalt auf Trockenheit der Substanz nöthig; in der Leere über Schwefelsäure verliert sie ihr Wasser nicht und die ersten Analysen gaben stets in gleichem Maſse weniger Chlor und Kohlenstoff. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen wurden, wie alle in dieser Abhandlung, mit chromsaurem Bleioxyd vorgenommen und eine entsprechende Lage von feinem Kupferdraht beigefügt.

I. 0,2815 Grm. Substanz gaben 0,3453 CO_2 und 0,041 HO.

II. 0,185 Grm. gaben 0,233 CO_2 und 0,013 HO.

III. 0,197 Grm. gaben 0,2475 CO_2 und 0,034 HO.

IV. 0,5067 Grm. gaben 28,3 CC. feuchtes Stickgas bei 15,5° C. und 751^{mm} Bar.

Ferner gaben :

V.	0,1777	Grm. derselben	0,2425	Chlorsilber.
VI.	0,142	„ „	0,201	„
VII.	0,2665	„ „	0,359	„
VIII.	0,2392	„ „	0,336	„

IX. 0,2715 Grm. gaben 18,2° C. feuchtes Stickgas bei 12,5° C. und 732^{mm} Bar.

Bei nahe gleichem Gehalt der Substanz an Chlor wie an Kohlenstoff berechnen sich diese wie 1 Chlor zu 6 Kohle. Die Bestimmung des Stickstoffs und des Atomgewichts stellen fest, dafs diefs Verhältnifs verdoppelt werden mufs. Die Formel $C_{12}H_3Cl_2NO_6$ ergiebt :

	berechnet		gefunden			
C_{12}	72	34,65	33,4	34,2	34,26	—
H_3	3	1,44	1,6	1,8	1,9	—
Cl_2	71	34,10	33,3	33,75	34,1	35,0
N	14	6,74	6,6	7,5	—	—
O_6	48	23,15	—	—	—	—
	208	100,00.				

Auch zu diesen Analysen wurden Körper verschiedener Darstellungen verwendet.

Bei Gegenwart geringer Mengen von Alkalien ist die beschriebene Säure leicht löslich in Wasser. Die Lösung in wässerigem Ammoniak verliert dasselbe zum grofsen Theil in der Hitze und Zusatz von Wasser scheidet nur die Säure wieder aus. Das Natronsalz ist gelblich, bildet sternförmig gruppirte mikroscopische Nadeln, welche rasch Wasser aus der Luft anziehen und verschwinden. Bei 100° C. ist es dunkler gefärbt, und es verliert sein Wasser bei 125° C. 0,625 Grm. Natronsalz, bei 125° getrocknet, gaben 0,192 schwefelsaures Natron = 13,4 pC. NaO und giebt für das Atomgewicht der Säure 201,5, während das berechnete Atomgewicht der wasserfreien Säure 199 ist, welches 13,5 pC. Natron verlangt. Die übrigen Salze, welche aufser dem Kalisalz nicht krystallinisch sind, gaben stets mehr Base, als dem Atomgewicht der Säure entspricht, so dafs noch zwei Atome Wasserstoff darin vertretbar zu sein scheinen. Silberverbindungen wurden von dieser Säure nicht dargestellt.

Obige Zahlen entsprechen einem Chlornitrat von Carbolsäure, in der drei Atome Wasserstoff substituirt sind durch zwei Atome Chlor und ein Atom Untersalpetersäure $C_{12}\left.\begin{matrix}H_3\\Cl_2\\X\end{matrix}\right\} O_2$.

Ein Körper von gleicher Zusammensetzung aber ganz anderen Eigenschaften wurde von Laurent aus Steinkohlenöl erhalten, behandelt mit Chlorgas und darauf mit Salpetersäure (Gmelin, Handb. V, 678). Dieser ist krystallinisch, verpuffend, und für sich wie in seinen Salzen der Pikrinsäure ähnlich. Worin die Verschiedenheit zwischen beiden Säuren begründet ist, dürfte nur eine Elimination der Chloratome aus obigem Körper ergeben, wozu er sich vorzugsweise zu eignen scheint. Ein Versuch mit Zinkstücken und Salpeter-

säure hatte auch eine Reduction desselben zur Folge, mit dauernder Entwickelung eines der Carbolsäure ähnlichen Geruchs, der jedoch beim Erhitzen verschwand.

Diese Säure ist das Hauptproduct der Zersetzung. Das Destillat der letzteren enthält neben Chlorazol noch flüchtige fette Säuren, namentlich Baldriansäure in verschiedener, doch stets kleiner Menge. Sie wurden bis jetzt nicht bestimmt.

Zersetzung des andern nicht flüchtigen Körpers mit rauchender Salpetersäure.

Es ist diefs der in dieser Abhandlung zuerst beschriebene Körper mit der empirischen Formel $C_{26}H_{18}Cl_8NO_{18}$. Seine Zersetzung wurde ganz wie die des zweiten Körpers vorgenommen. Unter starkem Schäumen und Entwickelung salpetriger Säure löst sich derselbe, es destillirt Chlorazol mit über, jedoch im Verhältnifs viel weniger, als bei der vorigen Zersetzung. Der Retorteninhalt zeigt auch hier beim Erkalten Ausscheidung eines krystallinischen Körpers, dieser ist jedoch feinpulverig und die Krystalle mikroscopisch; es fehlt hier jenes reichliche weichkrystallinische Zwischenproduct der theilweisen Zersetzung. Die Menge der Krystalle ist überhaupt geringer, sie hängen nicht zusammen und lassen sich nur durch ein mit Asbest unterlegtes doppeltes Filter von der Mutterlauge trennen. Die Einwirkung der Säure wurde wiederholt, so lange noch Chlorazol sich bildete; man erhielt eben so lange eine neue kleinere Ausscheidung des krystallinischen Körpers, der wie oben getrennt wurde. Im Filtrat ist dann ein gelber ölartiger Körper in reichlicher Menge gelöst, der sich durch Salpetersäure nicht weiter ändert, die man durch Abdestilliren, dann durch Wasserzusatz und Erhitzen davon trennt.

Oxalsäure wird auch hier nicht erhalten.

a) Das hierbei entstehende Chlorazol, dessen gesammelte Menge von zwei Zersetzungen nicht beträchtlich war, hat dieselben Eigenschaften wie alle früheren. Es wurde durch Destillation mit Wasser und Entfernen des letzteren gereinigt und zeigte dann folgende Zusammensetzung:

0,2744 Grm. gaben 0,1314 Kohlensäure und 0,019 Wasser = 13,05 pC. C und 0,7 pC. H.

0,2105 Grm. gaben, mit Kalk geglüht, 0,312 Chlorsilber = 36,8 pC. Chlor.

0,1455 Grm. gaben 0,0705 Kohlensäure und 0,010 Wasser = 13,2 pC. C und 0,8 pC. H.

Die Abweichung dieser Resultate von denen des früheren Körpers konnten Fehler der Analyse einer solchen Substanz sein, und die Bildung von Stickoxyd war besonders bei diesem Körper bei der Anwendung von chromsaurem Bleioxyd nicht zu vermeiden und gab sich nach der Verbrennung beim Durchsaugen durch den Geschmack und die röthliche Färbung in der Kugel des Kaliapparats als salpetrige Säure zu erkennen, aber die geringe Menge Wasserstoff sprach gegen Identität mit dem früheren Zersetzungsproduct. Eine Stickstoffbestimmung, welche allein entscheiden konnte, ergab:

von 0,230 Grm. Substanz 21,5 CC. feuchtes Stickgas bei 23° C. und 751^{mm} Bar. = 7,8 pC. N.

Es läfst sich bei Annahme der früheren Formel eine Berechnung hierfür aufstellen, indem statt einem Atom Stickstoff hier zwei Atome Sauerstoff mehr aufgenommen werden:

	berechnet		gefunden	
C_4	24	12,6	13,05	13,2
H	1	0,52	0,7	0,8
Cl_2	71	37,36	36,8	—
N	14	7,3	7,8	—
O_{10}	80	—	—	—
	190.			

Diese Zusammensetzung würde einem Substitut der Glycolsäure, $C_4H_4O_6$ entsprechen.

Bei der früheren Zersetzung mufste angenommen werden, dafs ein Atom Stickstoff, welches der Hauptkörper enthält, zur Bildung seines Chlorazols verwendet werde. Hier kann diefs nun schliefslich nicht stattgefunden haben, weil denn auch das letzte hier zu beschreibende Zersetzungsproduct den Stickstoffgehalt des Hauptkörpers, gleichviel in welcher Form, noch besitzt und nur Sauerstoff, aber kein weiteres Atom Untersalpetersäure aufgenommen hat.

Dieser Punkt scheint mir für das Verständnifs der Zersetzung von Wichtigkeit, so unvollkommen dasselbe auch im Augenblick noch ist.

b) Das krystallinische Product dieser Zersetzung kommt zwar in seinem Verhalten dem gleichen Product aus dem zweiten Körper nahe, hat jedoch eine andere Krystallform und Zusammensetzung, ist völlig geruchlos bei gewöhnlicher Temperatur und schwerer löslich in heifsem Wasser. Es ist ebenfalls leicht löslich in Alkohol, von saurer Reaction, und krystallisirt daraus in weifsen, kurzen, sehr feinen, sternförmig gruppirten Nadeln. Es schmilzt beim Erhitzen, wobei ein anderer angenehm, jedoch nicht den aromatischen Körpern ähnlich riechender, zum Husten reizender Dampf entwickelt wird, sublimirt leicht und in derselben Form, mikroscopisch in meist breiten, schräg zulaufenden Nadeln und ist dann äufserst locker.

Diese Substanz enthält Chlor, ist aber, gleich dem entsprechenden Glied der andern Gruppe, frei von Stickstoff, wie qualitative Prüfungen ergeben haben und wie aus seiner Zusammensetzung hervorgehen wird.

Die geringe Ausbeute an diesem offenbar höher stehenden Körper, welche nur durch einige Löslichkeit in der Mutterlauge und im folgenden Körper vermindert wird, ist

auffallend; sie beträgt nur etwa den fünfzigsten Theil der zersetzten Substanz und die Analysen wurden daher mit ungewöhnlich kleinen Quantitäten ausgeführt, was die sehr lockere Form des Körpers erleichtert, denn 80 bis 100 Milligramm sind schon ein ganz ansehnliches Volum. Doch stimmen die Resultate wenigstens annähernd zur Aufstellung einer Formel für ihn überein.

Fast alle Analysen sind von verschiedenen Ausscheidungen, die bei zwei Operationen erhalten und stets durch wiederholte Sublimation vom folgenden Körper, der ihnen anhing, getrennt wurden.

0,1142 Grm. davon gaben 0,1916 CO_2 und 0,031 HO.

0,0726 Grm. gaben 0,1017 Chlorsilber.

0,053 Grm. gaben 0,0897 CO_2 und 0,0146 HO.

0,1121 Grm. gaben 0,153 Grm. Chlorsilber.

0,052 Grm. gaben, mit Verlust des Wassers, 0,086 CO_2.

0,086 Grm. gaben 0,127 Chlorsilber.

0,1964 neutrales Kalisalz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,0745 schwefelsaures Kali = 20,51 pC. Kali, und das Atomgewicht der wasserfreien Säure ist hieraus = 182,9.

Bei einem Verhältnifs von 1 Chlor zu 8 Kohlenstoff und einem procentischen Gehalt an beiden und dem Wasserstoff zusammen von 83 können nur noch zwei Atome und bei Verdoppelung dieses Verhältnisses in Rücksicht auf das Aequivalent der Säure nur vier Atome Sauerstoff aufgenommen werden. Folgende Aufstellung entspricht zunächst den Resultaten der Analyse :

	berechnet		gefunden		
C_{16}	96	46,8	45,8	46,1	45,1
H_4	6	2,9	3,05	3,03	—
Cl_2	71	34,6	34,42	33,75	36,51
O_4	32	15,6	—	—	—
	205	100,0.			

Dieser Zusammensetzung entspräche die anisylige Säure, in welche zwei Atome Chlor eingetreten sind, obwohl die Annahme einer Identität damit durch weitere Belege nicht unterstützt werden kann und das Auftreten einer unvollkommen oxydirten Substanz unter diesen Umständen unwahrscheinlich ist.

c) Das ölartige, in der Salpetersäure gelöst gewesene Hauptproduct dieser Zersetzung ist klar und hellgelb, etwas consistenter als der Mutterkörper, fast geruchlos, von bitterem Geschmack und ebenfalls stark saurer Reaction, leicht löslich in Alkohol, wenig in Wasser, überhaupt von den Eigenschaften der bisher schon beschriebenen ähnlichen Körper. Doch ist es flüchtig und läfst sich selbst sublimiren in weifsen Dämpfen, die sich in der früheren Form verdichten, und entwickelt dabei einen von dem des Mutterkörpers verschiedenen eigenthümlichen Geruch, ähnlich dem entsprechenden Gliede der ersten Zersetzung, von dem es jedoch sehr wesentlich in der Zusammensetzung sich unterscheidet.

Gewöhnlich enthält diese Substanz einen kleinen Theil von dem zuletzt beschriebenen Körper aufgelöst, der sich nach kurzer Zeit abscheidet und von dem sie durch Abgiefsen und Filtriren getrennt werden kann.

Sie ist sehr hygroscopisch und wird durch Aufnahme von Wasser dünnflüssiger. Sie enthält Chlor und Stickstoff, ohne indefs zu verpuffen.

Zur Reindarstellung wurde dieselbe in der alkoholischen Lösung mit wässerigem Kali versetzt, durch Salzsäure gefällt, mit warmem Wasser gewaschen und bei 100° C. getrocknet.

I. 0,208 Grm. davon mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,2535 CO_2 und 0,076 HO = 33,24 pC. C und 4,05 pC. H.

II. 0,2915 Grm. gaben 0,292 Chlorsilber = 24,77 pC. Chlor.

III. 0,232 Grm. gaben 0,235 Chlorsilber = 25,04 pC. Chlor.

IV. 0,3752 Grm. gaben 11,3 CC. feuchtes Stickgas bei 23° C. und 753mm Bar., = 3,3 pC. N.

V. 0,3496 Grm. gaben 16,5 CC. Gas über 230mm Quecksilber und 140mm Kalilauge bei 30° C. und 751mm Bar., = 3,3 pC. N.

VI. 0,350 Grm. einer anderen Darstellung gaben 0,4242 CO_2 und 0,119 HO = 33,05 pC. C und 3,8 pC. H.

VII. 0,2022 Grm. gaben 0,2455 CO_2 und 0,071 HO = 33,11 pC. C und 3,9 pC. H.

Wenn ein Atom Stickstoff, der sich auch hier zum Chlor wie 1 zu 3 verhält, der Berechnung dieser Resultate zu Grund gelegt wird, so drückt folgende Formel die Zusammensetzung dieses Körpers annähernd aus :

	berechnet		gefunden		
C_{24}	144	33,9	33,24	33,11	33,05
H_{16}	16	3,8	4,05	3,9	3,8
Cl_3	106,5	25,0	25,0	24,77	—
N	14	3,3	3,3	3,3	—
O_{18}	144	33,9	—	—	—
	424,5	100,0.			

Die Verbindungen dieser Substanz mit Basen tragen zur Aufklärung über ein so hohes Atomgewicht eines flüchtigen Körpers nicht bei. Sie sind sämmtlich amorph, braunroth oder orange gefärbt; sie enthalten weit mehr Base, als dem Atomgewicht entspräche, und es zeigen sich hier dieselben Inconvenienzen, wie beim Mutterkörper selbst. Ich führe daher ihre Analysen, obwohl sie nahe übereinstimmen, nicht an. Sie liefsen sich nur benützen bei der Annahme, dafs dieser Körper fünf Atome Basis zu sättigen vermöchte.

Die Gesammtmenge der Producte dieser Zersetzung beträgt nur etwa die Hälfte des der Zersetzung unterworfenen Körpers. Die Mutterlauge enthält jedoch keine weiteren Stoffe. Dagegen bleibt in dem Destillat neben Chlorazol eine

Reihe von Säuren in Lösung, unter denen Baldriansäure vorwaltet und die sich den schon früher auf anderen Wegen aus Albuminaten, Kleber, Leim erhaltenen Producten anzuschliefsen scheinen. Ihre Untersuchung wurde erst vorgenommen, als es sich gezeigt hatte, dafs obige drei Stoffe allein über die Constitution des Hauptkörpers keinen Aufschlufs geben. Ueber die ganze Zersetzung, wie auch in gleicher Weise über die frühere, wird sich daher erst ein vollständiges Urtheil geben lassen, wenn dieselbe vollendet ist.

Die in beiden Abhandlungen beschriebenen Körper machen neben Oxalsäure, welche bei dem eingeschlagenen Gang der Zersetzung immer mit gebildet wird, und dem Schwefel der Schwefelsäure das Ganze der Albuminate aus. Ihre Gesammtmenge ist auch, nach einer annähernden Schätzung, gröfser, als die Menge der angewandten Proteïnsubstanz, wegen der Aufnahme anorganischer Elemente. Die auftretende Oxalsäure wechselt aber im Verhältnifs zu der Menge der einwirkenden Salpetersäure; sie kann, wo diese vorwaltet, bei Weitem das Hauptproduct sein und andererseits fast verschwinden, wo eine zur Lösung nicht genügende Menge Salpetersäure in Verbindung mit viel Salzsäure die Zersetzung bewirkt hat. Die Oxalsäure ist sonach das Product der Zersetzung *aller* Glieder, bevor dieselben Chlor aufgenommen haben, und es erscheint unbegründet, sie von einem einzigen Glied, einem Kohlenhydrat z. B., abstammen zu lassen. Nach Aufnahme von Chlor wird keine Oxalsäure mehr durch Salpetersäure gebildet, es wäre denn, dafs sie entstände und selbst wieder der Zersetzung unterläge. Sie kann also wohl ganz aufser Betracht bleiben, wenn man versucht, aus den Producten auf die Constitution des Hauptkörpers zurückzuschliefsen.

Als Hauptproducte treten hier zwei nichtflüchtige gechlorte Körper in nahe gleicher Menge auf. Sie werden in einer gleichen Periode der Zersetzung gebildet, sind sich ähnlich und zerfallen in ähnliche Glieder, welche einfach und flüchtig sind, wie die Nebenproducte es schon von Anfang an sind. Man hat zuletzt eine Reihe sehr verschiedener flüchtiger Körper, deren Gruppirung man kennt. Drei davon sind Glieder des einen, drei des andern der nichtflüchtigen Producte; diese beiden aber mit Chlorazol, Fumarsäure und dem Schwefel scheinen den gelben, amorphen, in Alkohol löslichen Körper auszumachen, der hier gleich anfangs gebildet wird, den Proteïnkörpern zunächst steht, aber den gröfsten Theil ihres Stickstoffs und alle Asche verloren hat und, nebenbei bemerkt, nicht identisch ist mit dem, was man seither Xanthoproteïnsäure nannte.

Die beschriebenen Körper stehen noch nicht so fest, dafs sie schon im Einzelnen eine Aufstellung obiger Gruppen gestatten; schon die beiden nichtflüchtigen Körper lassen sich bis jetzt auf keine Weise aus ihren Spaltungsproducten zusammensetzen, und ihre Formeln sowohl, als die ihrer Glieder, können erst Bestimmtheit bekommen, wenn es gelungen sein wird, was noch Vorsatz ist, die Chloratome daraus zu eliminiren.

Das Ziel dieser Arbeit war, die Constitution der Albuminate durch das Studium ihrer Zersetzungsproducte zu ermitteln. Auch der hier eingeschlagene Weg ist mangelhaft in Beziehung auf den grofsen Gehalt dieser Körper an Stickstoff, der in die gebildeten Glieder nicht eingeht, so wie in der Form der erhaltenen substituirten und dadurch schwer zu handhabenden Producte, und ich möchte Andern die Entscheidung überlassen, ob man durch die Aufstellung dieser Körper darin weiter sieht, als bisher, selbst wenn die angenommenen Formeln nicht die richtigen wären, und ob sie

wenigstens in allgemeinen Umrissen einen Begriff geben von diesen so complexen Stoffen. Aber die ungemein leichte Darstellbarkeit dieser Producte bietet, wie mir scheint, für sich allein ein gutes Feld zur Förderung der organischen Chemie und eine Reihe von Angriffspunkten dar, deren Studium, auch abgesehen von obigem Ziele, viel Belehrendes ergeben dürfte. Eine Vergleichung der früher auf anderen Wegen erhaltenen Zersetzungsproducte von Albuminaten, der Massen von Buttersäure und anderen fetten Säuren, des Tyrosins und Leucins (diese Annalen LXX, 311) mit den hier erhaltenen Körpern, denen sie beim ersten Anblicke nicht entfernt verwandt scheinen und die doch ebenfalls die Hauptmasse der Albuminate ausgemacht hatten, ladet ein zu theoretischen Fragen von eben so viel Interesse, als die Constitution der Albuminate selbst, deren wahre Formel, auch wenn sie bekannt wäre, ohne Kenntnifs der Zersetzungsproducte nach allen Richtungen zu keiner Anwendung gelangen kann, so allgemein auch das Bedürfnifs davon ist. Die Salpetersäure scheint aber bis jetzt das einzige Mittel, diese Körper aufzuschliefsen.

Ueber die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Silber;

nach *H. Sainte-Claire Deville* *).

Die wässerige Jodwasserstoffsäure wirkt auf das Silber mit Heftigkeit, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, ein. In der Kälte hört die Einwirkung auf, wenn die Flüssigkeit mit Jodsilber gesättigt ist; bei dem Erhitzen beginnt sie

*) Compt. rend. XLII, 894.

wieder und bei dem Erkalten erhält man dann ein in grofsen farblosen Blättern krystallisirtes Salz, welches sich nicht, ohne dafs es zersetzt würde, von der es benetzenden Flüssigkeit befreien läfst und von Deville für eine Verbindung von Jodwasserstoff und Jodsilber gehalten wird. Die Flüssigkeit, aus welcher sich diese Krystalle abschieden, giebt bei dem Stehen an der Luft ziemlich dicke hexagonale Prismen von Jodsilber, die in Form und Zusammensetzung mit dem in Chili natürlich vorkommenden Jodsilber übereinstimmen.

Auch das Palladium wird durch die wässerige Jodwasserstoffsäure unter Wasserstoffentwickelung, doch nur schwach, angegriffen. Gold und Platin entwickeln mit dieser Säure keine bemerkbare Menge von Wasserstoffgas, obgleich sie sich mit der Zeit in derselben lösen. Alle gewöhnlichen Metalle werden aber durch diese Säure mit Heftigkeit gelöst; das so entstehende Jodblei krystallisirt in bemerkenswerther Weise.

Ueber einige das Jodsilber, die Chlor- und die Fluormetalle betreffenden Thatsachen; nach *Demselben* *).

Die früher als allgemein geltend angenommene Regel, dafs unter den Salzbildern Chlor, Brom, Jod, Cyan jedes vorhergehende mit stärkerer Verwandtschaft wirke, als die folgenden, und diese demgemäfs aus ihren Verbindungen austreibe, hat schon früher Einschränkungen erlitten. Fehling hatte gezeigt, dafs bei fractionirter Fällung einer chlor- und bromhaltigen Flüssigkeit mit Silberlösung der ganze

*) Compt. rend. XLIII, 970.

Bromgehalt in den ersten Portionen des Niederschlages enthalten ist.

Deville hat mehrere Thatsachen mitgetheilt, welche zeigen, dafs auch für Chlor und Jod und selbst für Chlor und Fluor Ausnahmen von jener Regel existiren.

Wenn Silber mit einer Mischung von wässeriger Chlorwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure zusammengebracht wird, so bildet sich nur Jodsilber. Concentrirte Jodwasserstoffsäure wirkt auf Chlorsilber mit Heftigkeit und unter Wärmeentwickelung ein; es bildet sich Jodsilber, während Chlorwasserstoffgas entweicht. — Eine wässerige Jodkaliumlösung wird bei Berührung mit metallischem Silber alkalisch, unter Bildung von Jodsilber. Wird Jodkalium in einem Porcellantiegel geschmolzen und bei Kirschroth-Glühhitze mit Silber in Berührung erhalten, so wird es in erheblicher Menge zersetzt; nach beendigtem Versuche findet man am Boden des Tiegels eine durchsichtige Perle von kieselsaurem Kali und manchmal einen schwarzen Ring, der die Bildung von Silicium aus der Tiegelmasse und somit die Austreibung von Kalium aus dem Jodkalium durch das Silber andeutet; aufserdem ist in dem noch vorhandenen Jodkalium eine erhebliche Menge Jodsilber enthalten.

Deville erinnert hier gelegentlich an die Verbindbarkeit des Chloraluminiums mit Chloralkalimetallen und giebt an, dafs auch dem Eisenchlorid und dem Chromchlorid diese Eigenschaft zukommt. Eisenchlorid und Chlornatrium geben eine gegen 200° schmelzbare und bei dieser Temperatur sehr dünnflüssige Verbindung. Die entsprechende Chromverbindung ist grün und in Wasser löslich, obgleich das zu ihrer Bereitung dienende Chromchlorid violett und unlöslich ist; wonach für das Chrom oder das Chromchlorid bei dem Eingehen in die neue Verbindung ein Uebergang in eine andere Modification stattfindet.

Flufsspath wird in hoher Temperatur durch gasförmigen Chlorwasserstoff zu Chlorcalcium, und man kann auf diese Weise wasserfreie Flufssäure darstellen. — Ein Gemenge von Flufsspath und Thonerde, das sich in einem Kohlenschiffchen in einer aus Kohle bestehenden Röhre befindet, giebt, bei Gufseisen-Schmelzhitze mit Chlorwasserstoffgas behandelt, Chlorcalcium und Fluoraluminium, welches sich verflüchtigt und zu schönen würfelförmigen Krystallen sublimirt. Ebenso kann das dem Chromoxyd entsprechende Fluorchrom dargestellt werden; nur würde sich dieses erst bei noch weit höherer Temperatur verflüchtigen. — Der Chlorwasserstoff zersetzt also die Fluoralkalimetalle, aber er zersetzt nicht die Verbindungen R_2Fl_3, welche in dem noch so stark erhitzten Chlorwasserstoffgas sublimiren.

Dasselbe Resultat zeigt sich bei Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf ein Gemenge von Feldspath und Flufsspath unter denselben Umständen. Es bilden sich hierbei Chlorcalcium, Chlorkalium aus dem Feldspath, und eine sehr zusammengesetzte, noch nicht analysirte krystallinische Substanz, welche Fluorverbindungen von Silicium, Aluminium und Calcium (letztere Verbindung wohl von überschüssig angewendetem Flufsspath herrührend) enthält. — Behandelt man in derselben Weise ein Gemenge von Thon und Flufsspath, so erhält man als flüchtige Producte gasförmiges Fluorsilicium und sich verdichtendes Fluoraluminium.

Die wasserfreien Fluorverbindungen des Eisens und des Chroms, Fe_2Fl_3 und Cr_2Fl_3, lassen sich in folgender Weise darstellen. Uebergiefst man geglühtes Eisenoxyd in einem Platintiegel mit wasserfreier Flufssäure, so tritt sehr starke Wärmeentwickelung ein; nach Zusatz eines Ueberschusses von Säure trocknet man die Masse und bringt den Platintiegel zum Rothglühen; die Fluorverbindung schmilzt alsdann und verflüchtigt sich theilweise, und man kann dann in der Masse

sehr gut die kleinen würfelförmigen Krystalle einer durchsichtigen und fast farblosen Fluoreisenverbindung unterscheiden. Das Fluorchrom Cr_2Fl_3 wird in derselben Weise dargestellt, nur mufs man Chromoxydhydrat dabei anwenden; diese Fluorverbindung ist schmelzbar und krystallisirt sowohl bei dem Erkalten der geschmolzenen Masse als auch bei der Sublimation, welche letztere indessen erst bei der Schmelzhitze des Stahls erfolgt; die Krystalle sind (anscheinend reguläre) Octaëder von der grünen Farbe des Chromoxyds.

Ueber die Constitution des Knallquecksilbers;

von *Aug. Kekulé*,
Privatdocenten in Heidelberg.

Im Nachstehenden theile ich die Resultate einiger Versuche mit, die in der Absicht angestellt wurden, eine Ansicht über die Constitution des Knallquecksilbers experimentell zu begründen. Obgleich diese Versuche noch nicht zu vollständigem Abschlufs gekommen sind, scheint es doch geeignet, sie einstweilen mitzutheilen, da ich voraussichtlich in der nächsten Zeit diese Untersuchung nur langsam werde fördern können.

Die verschiedenen Ansichten über die Constitution des Knallsilbers und Knallquecksilbers sind so oft zusammengestellt und beleuchtet worden, dafs eine Wiederholung hier überflüssig erscheint, zumal da von den meisten Chemikern die von Gay-Lussac und Liebig*) zuerst vorgeschlagene rationelle Formel beibehalten worden ist. Diese Chemiker,

*) Ann. de Chim. et de Phys. XXV, 285.

gestützt auf analytische Belege und auf das Auftreten von Cyanverbindungen bei fast allen Zersetzungen der knallsauren Salze, betrachten die Knallsäure als eine Sauerstoffsäure des Cyans, als polymer mit Cyansäure. Obgleich diese Ansicht manche Eigenthümlichkeiten der knallsauren Verbindungen, namentlich ihre höchst explosive Natur ohne befriedigende Erklärung läfst, so mufs man immerhin zugeben, dafs sie bisher „die einfachste Betrachtungsweise der Ergebnisse des Versuches" war *).

Im Verlauf der Zeit haben sich nun mehrere Chemiker [Duflos**), Kühn***), Berzelius †), Fritzsche ††)] bemüht, die früher, namentlich von Gay-Lussac und Liebig, beobachteten Thatsachen auf andere Weise zu interpretiren und die Zusammensetzung der knallsauren Salze durch andere rationelle Formeln darzustellen. Da indefs keiner dieser Vorschläge, offenbar weil sie weder auf neue Versuche gestützt waren, noch die durch frühere Beobachtungen gefundenen Eigenthümlichkeiten der knallsauren Salze in mehr befriedigender Weise erklärten, die ältere Ansicht zu verdrängen im Stande war, können sie hier wohl übergangen werden.

Eine Ansicht indefs bedarf noch besonderer Erwähnung: die von Gerhardt und Laurent, die, wenn ich nicht irre, zuerst von Gerhardt in der älteren Auflage seines Lehrbuchs der organischen Chemie †††) mitgetheilt wurde. Da man bei fast allen Nitrosubstitutionsproducten die Eigenschaft

---

*) Handwörterbuch der Chemie IV, 372.

**) Archiv der Pharmacie XVIII, 286.

***) Schweigg. LXI, 503; u. in neuerer Zeit: Pharm. Centralbl. 1855, 609.

†) Diese Ann. L, 426; u. Berzel. Jahresber. XXIV, 87.

††) Journ. f. pr. Chem. XLIV, 150.

†††) Précis de ch. org. II, 445.

beobachtet hatte, dafs sie beim Erhitzen oder beim Stofs explodiren, vermuthete Gerhardt, die knallsauren Verbindungen seien solche Nitrokörper*); er gab so der Knallsäure die Formel:

$$C_4N(NO_4)H_2.$$

Obgleich diese Formel wesentlich die Analogie mit anderen Nitrokörpern andeuten sollte, bemerkt Gerhardt doch noch, sie lasse die Knallsäure als Nitrosubstitutionsproduct einer Substanz erscheinen, die mit der Cyanwasserstoffsäure homolog sei:

Cyanwasserstoffsäure $C_2H\,N$
Typ der Knallsäure C_4H_3N.

Indefs scheint Gerhardt auf diese Ansicht nur wenig Werth gelegt zu haben, da er sie in der neuen Auflage seines Lehrbuchs der organischen Chemie nicht wieder giebt. In diesem Werke wird die Knallsäure gelegentlich des Salpeteräthers aufgeführt, und es heifst dabei**), über die Constitution dieser Verbindungen sei es schwer sich Rechenschaft zu geben, nur könne aus der Bildung und der explosiven Natur derselben geschlossen werden, sie enthielten die Gruppe NO_2 oder NO_4.

Die zwei letzten Untersuchungen über das Knallquecksilber und wesentlich über ein neues, aus Knallquecksilber erhaltenes Zersetzungsproduct [Schischkoff's ***) Iso-

*) Die Formel von Gerhardt wird im Handwörterbuch der Chemie IV, 372 mit der Bemerkung begleitet: „dieser Ansicht fehlt jede Stütze"; eine Kritik, die schwer mit der ebendaselbst S. 376 ausgesprochenen Vermuthung (das von Liebig durch Einwirkung von Chlor auf Knallsilber erzeugte Oel sei Chlorpikrin) in Uebereinstimmung zu bringen sein möchte.

**) Gerhardt, Traité de ch. org. II, 348.

***) Petersb. Acad. Bull. XIV, 97; Mélanges phys. chim. II, 389; im Auszug: diese Annalen XCVII, 53.

cyanursäure, Liebig's*) Fulminursäure] haben beide unsere Kenntnisse über die Constitution des Knallquecksilbers selbst nicht wesentlich gefördert, könnten vielmehr leicht zu der Vermuthung Veranlassung geben, die Molecularformel des Knallquecksilbers sei doppelt so hoch anzunehmen, als es seither geschah. Liebig betrachtet die Knallsäure noch als eine (zweibasische) Sauerstoffsäure des Cyans; während Schischkoff die Ansicht ausspricht, die Knallsäure stehe ihrer Natur nach den Amiden viel näher, als den Säuren, und die Metalle der knallsauren Verbindungen befänden sich nicht im Salzzustand, sondern verträten den Wasserstoff im Ammoniak, ohne jedoch diese Ansicht präciser zu formuliren. Dabei macht Schischkoff noch darauf aufmerksam, dafs die Beständigkeit der Isocyanursäure reducirenden Reagentien gegenüber gegen die von Gerhardt ausgesprochene Ansicht, als enthielte das Knallquecksilber die Gruppe NO_4, spreche.

Man mufs zugeben, dafs keine der früheren Ansichten die Bildung, Eigenschaften und Zersetzungen des Knallsilbers und Knallquecksilbers genügend erklärt. Während die höchst explosive Natur dieser Substanzen es wahrscheinlich macht, dafs sie Nitrokörper sind, spricht das Auftreten von Cyanverbindungen bei fast allen Zersetzungen dafür, dafs sie selbst Cyanverbindungen sind. Diefs, so wie einzelne der früher schon, besonders von Liebig und Gay-Lussac, beobachteten Zersetzungen (z. B. das Verhalten des Knallsilbers beim Erhitzen mit schwefelsaurem Kali, die Einwirkung von Schwefelwasserstoff und löslichen Schwefelmetallen auf Knallsilber u. s. w.) veranlafsten mich zu der Annahme**) : die Knallsäure resp. das Knallquellsilber ent-

*) Diese Annalen XCV, 282.

**) Von der ich vielleicht noch bemerken darf, dafs sie älter ist als die beiden Abhandlungen über Isocyanursäure.

halte die Hälfte seines Stickstoffs als NO_4, die andere Hälfte in Verbindung mit der Hälfte des Kohlenstoffs als Cyan; ich schrieb so das Knallquecksilber:

$$C_2(NO_4)(C_2N)Hg_2.$$

Diese Formel zeigt auf den ersten Blick, dafs das Knallquecksilber in seiner Zusammensetzung die gröfste Analogie zeigt mit einer grofsen Anzahl von bekannten Körpern, zu denen z. B. das Chloroform gehört:

$$C_2 \; H \; Cl \; Cl \; Cl.$$

Man könnte es betrachten als nitrirtes Chloroform, in welchem das Chlor zum Theil durch Cyan, zum Theil durch Quecksilber ersetzt ist.

Zu demselben Typus können die folgenden Verbindungen gerechnet werden:

C_2	H	H	H	H	Sumpfgas
C_2	H	H	H	Cl	Chlormethyl etc.
C_2	H	Cl	Cl	Cl	Chloroform etc.
C_2	(NO_4)	Cl	Cl	Cl	Chlorpikrin
C_2	(NO_4)	(NO_4)	Cl	Cl	Marignac's Oel
C_2	(NO_4)	Br	Br	Br	Brompikrin
C_2	H	H	H	(C_2N)	Acetonitril
C_2	Cl	Cl	Cl	(C_2N)	Trichloracetonitril
C_2	(NO_4)	Hg	Hg	(C_2N)	Knallquecksilber
C_2	(NO_4)	H	H	(C_2N)	hypothetische Knallsäure.

Das Knallquecksilber steht dem Chlorpikrin und dem Acetonitril am nächsten. Es ist wie das Chlorpikrin ein Nitrokörper und in demselben Sinn wie das Acetonitril (Cyanmethyl) eine Cyanverbindung. Es könnte betrachtet werden als nitrirtes Acetonitril, dessen beide Wasserstoffatome durch Quecksilber ersetzt sind, so dafs die hypothetische Knallsäure nichts anderes wäre als Nitroacetonitril.

Indem ich die eben genannten Körper demselben Typus zuzähle, gebrauche ich diefs Wort nicht im Sinn der Ger-

hardt'schen Unitätstheorie, sondern in dem Sinn, in dem es zuerst von Dumas gelegentlich seiner folgenreichen Untersuchungen über die Typen gebraucht wurde. Ich will dadurch wesentlich die Beziehungen andeuten, in denen die genannten Körper zu einander stehen; dafs der eine unter dem Einflufs geeigneter Agentien aus dem andern erzeugt, oder in den andern übergeführt werden kann. Ich finde das Wesentliche meiner Ansicht über die Constitution des Knallquecksilbers darin, dafs: 1) die Hälfte des Stickstoffs und die Hälfte des Kohlenstoffs im Knallquecksilber in der Weise enthalten sind, dafs sie geneigt sind, bei geeigneten Zersetzungen als Cyanverbindung auszutreten; 2) dafs die andere Hälfte des Stickstoffs im Knallquecksilber in derselben Weise enthalten ist, wie der Stickstoff in den s. g. Nitrokörpern; während 3) die zweite Hälfte des Kohlenstoffs bei geeigneten Zersetzungen die Bildung eines Körpers veranlassen mufs, der der Methylgruppe zugehört, oder ein Zersetzungsproduct (Oxydationsproduct) eines solchen ist.

Ich erwartete demgemäfs, dafs bei Einwirkung von Chlor auf Knallquecksilber das Cyan sowohl als das Quecksilber entzogen und durch Chlor ersetzt werden, und dafs so neben Chlorquecksilber und Chlorcyan Chlorpikrin gebildet werden würde.

Liebig*) hat in der That schon gefunden, dafs wenn man feuchtes Knallsilber mit Chlor behandelt, ein Oel erhalten wird, das bei einem durchdringenden Geruch die Augen sehr schmerzhaft afficirt und das nach der von Liebig gegebenen Beschreibung wohl für (mit Chlorcyan gemengtes) Chlorpikrin gehalten werden konnte. Seines Verhaltens zu Eisenoxydsalzen wegen hielt Liebig dieses Oel für einen dem Chlorcyanöl ähnlichen Körper, „über dessen Zusammensetzung er indessen kein Urtheil zu fällen wagt, da seine Wirkung

*) Pogg. Ann. XV, 564.

auf die Respirationsorgane alle weiteren Versuche untersagte."
Gmelin*) vermuthet, dieses Oel sei Knallsilber, dessen Silber durch Chlor ersetzt sei : $C_4N(NO_4)Cl_2$; während im Handwörterbuch der Chemie**) die Ansicht ausgesprochen wird, es sei vielleicht Chlorpikrin, dessen Bildung dann nach folgender Gleichung stattfände :

$$C_4N_2O_2 + 2AgO + Cl_{12} + 4HO = C_4N_2Cl_6O_8 + 2AgCl + 4ClH.$$

Als ich zu unter Wasser befindlichem Knallquecksilber unter häufigem Umschütteln Chlor leitete, trat bald, während das Chlor in reichlicher Menge absorbirt wurde, Erwärmung ein; das Knallquecksilber löste sich allmälig auf und es fand sich eine beträchtliche Menge eines gelben, bisweilen blaugrün gefärbten Oeles. Die von diesem Oel abgegossene Flüssigkeit entwickelte beim Erwärmen *gasförmiges Chlorcyan*, welches, abgesehen von seinem characteristischen Geruch, seiner Löslichkeit in Wasser und Alkohol und der Reaction, die diese Lösungen mit Kali und Eisensalzen zeigten, noch dadurch identificirt wurde, dafs Kalium in dem Gase bei gelindem Erwärmen schon verbrennt unter Bildung von Chlorkalium und Cyankalium. Die Flüssigkeit hinterläfst bei weiterem Eindampfen vollständig weifses Quecksilberchlorid. Das gebildete Oel, mehrmals zur Entfernung der Säure mit Kali und Wasser gewaschen, wurde mit Wasser destillirt, der mit den Wasserdämpfen übergehende Theil mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Das so erhaltene Oel zeigt einen dem Chlorpikrin äufserst ähnlichen Geruch, es geht wie dieses bei Destillation mit Wasser mit den ersten Theilen des Wassers über, und explodirt wie Chlorpikrin beim Erhitzen mit Kalium. Obgleich ich beträchtliche Mengen von Knallquecksilber (zu einer Operation z. B., das aus 1 Pfund Quecksilber

*) Gmelin, Handbuch V, 41.

**) Handwörterbuch der Chemie IV, 376.

nach Liebig's Methode dargestellte Knallquecksilber) zur Darstellung dieses Oeles verwandte und bei einzelnen Operationen Erwärmung und Einwirkung von Licht möglichst vermied, so war ich doch nicht im Stande, auf dem Wege vollständig reines Chlorpikrin darzustellen. Bei Destillation des möglichst gereinigten und entwässerten Productes destillirte zwar ein beträchtlicher Theil bei dem Siedepunkt des Chlorpikrins nahe liegenden Temperaturen über, aber selbst bei wiederholten Rectificationen wurde der Siedepunkt nicht constant. Ein bei etwa 110° überdestillirter Theil, der mit Eisensalzen und Kali keine Cyanreaction mehr zeigte (die das rohe Oel und das bei anderen Siedepunkten Uebergegangene deutlich liefert), gab bei der Analyse 69 pC. Chlor, während Chlorpikrin 64,75 pC. verlangt. Nach allen Eigenschaften dieses Oels glaube ich indefs annehmen zu dürfen, dafs es im Wesentlichen aus Chlorpikrin besteht, welches nur mit einer gewissen Menge von Chlorkohlenstoff (C_2Cl_4) verunreinigt ist, dessen Bildung durch Einwirkung des überschüssigen Chlors leicht erklärbar ist; wie denn auch Stenhouse*) bei Einwirkung von Brom auf Pikrinsäure ein mit Bromkohlenstoff verunreinigtes Brompikrin erhielt.

Bildung von Kohlensäure habe ich bei dieser Zersetzung ebensowenig wie Liebig früher bei Einwirkung von Chlor auf Knallsilber beobachtet. Da indefs die Kohlensäure neben der grofsen Menge von entweichendem Chlor vielleicht hätte übersehen werden können, habe ich eine Unze Knallquecksilber mit Brom zersetzt und dabei bestimmt dargethan, dafs keine Spur von Kohlensäure gebildet wird.

Ich glaube demnach, dafs die Zersetzung des Knallquecksilbers durch Chlor im Allgemeinen nach dem Schema erfolgt:

$$C_2(NO_4Cy)Hg_2 + 3\,Cl_2 = C_2(NO_4)Cl_3 + CyCl + 2\,HgCl,$$

*) Diese Annalen XCI, 307.

dafs aber dem gebildeten Chlorpikrin einerseits Chlorkohlenstoff und andererseits die cyanhaltigen Körper beigemengt sind, die nach Serullas und Bouis bei Einwirkung von Chlor auf feuchtes Chlorcyan erzeugt werden (Chlorcyanöl).

Dafs bei dieser Einwirkung von Chlor auf Knallquecksilber wirklich Chlorpikrin gebildet wird, scheint mir dadurch erwiesen, dafs bei Destillation von Knallquecksilber mit Bleichkalk leicht Chlorpikrin im Zustand völliger Reinheit erhalten werden kann. So dargestelltes Chlorpikrin destillirte nach dem Trocknen über Chlorcalcium vollständig zwischen 112 und 116° über und gab bei der Analyse (0,1678 Grm. gaben 0,4396 Grm. AgCl) 64,93 pC. Chlor, während die Berechnung verlangt 64,75 pC. Cl. Wenn nun gleich aus der Bildung des Chlorpikrins bei Einwirkung von Bleichkalk auf Knallquecksilber nicht direct für die Richtigkeit der für das Knallquecksilber vorgeschlagenen rationellen Formel geschlossen werden kann, da fast alle Nitrokörper, die man bis jetzt in der Weise behandelt hat, Chlorpikrin geliefert haben (ähnlich wie eine grofse Menge organischer Substanzen beim Destilliren mit Bleichkalk Chloroform liefern), so wird doch dadurch :

1) Mit Sicherheit dargethan, dafs das Knallquecksilber ein Nitrokörper ist, und
2) gewinnt, wenn man die Bildung von Chlorpikrin und die von Chlorcyan zusammennimmt, die obige Zersetzungsformel sehr an Wahrscheinlichkeit.

Ich hatte gehofft, in dem Verhalten des Knallquecksilbers gegen Schwefelwasserstoff und lösliche Schwefelmetalle eine weitere Stütze für die dem Knallquecksilber zugeschriebene rationelle Formel zu finden, aber die Versuche, die ich in der Richtung anstellte, gaben zum Theil unbestimmte Resultate.

Die Zersetzung des Knallquecksilbers durch Schwefelwasserstoff wird gewöhnlich dargestellt durch die Gleichung :

$$C_4N_2O_4Hg_2 + 3\ H_2S_2 = Hg_2S_2 + 2\ \left.{C_2N \atop H}\right\}S_2 + 2\ H_2O_2.$$

Wenn meine Ansicht die richtige ist, so dürfte nur die Hälfte von dem im Knallquecksilber enthaltenen Kohlenstoff als Schwefelcyanverbindung erhalten werden. Die Zersetzung könnte etwa in der Weise vor sich gehen :

$$C_2NO_4CyHg_2 + H_2S_2 = Hg_2S_2 + C_2NO_4CyH_2.$$

Die dabei entstehende Knallsäure könnte sich im Moment des Freiwerdens unter Aufnahme von Schwefelwasserstoff (oder einem andern, dem Wassertyp zugehörigen Körper) zersetzen, etwa :

$$C_2NO_4CyH_2 + H_2S_2 = C_2O_4\ \left.{N\ H_2H_2 \atop Cy}\right\}S_2 = C_2O_4 + \left.{Cy \atop NH_4}\right\}S_2,$$

also unter Bildung von Schwefelcyanammonium und Kohlensäure.

Die Bildung einer Schwefelcyanverbindung ist schon wiederholt nachgewiesen worden, und obgleich man früher die gebildete schwefelhaltige Säure für von der Schwefelcyanwasserstoffsäure verschieden zu betrachten geneigt war, so konnte doch namentlich nach Gladstone's *) Analyse des aus dem Knallkupferammonium erhaltenen Silbersalzes über die Identität beider kein Zweifel sein.

Ich habe nun (im Wesentlichen in Uebereinstimmung mit den früheren Versuchen Liebig's) **) gefunden, dafs wenn man Knallquecksilber durch überschüssigen Schwefelwasserstoff zersetzt, eine Flüssigkeit erhalten wird, die, wenn erst durch Stehen an der Luft der überschüssige Schwefel-

*) Diese Annalen LXVI, 1.

**) Ann. de Chim. et de Phys. XXXII, 316 u. XXXIII, 207.

wasserstoff zersetzt und verflüchtigt ist, völlig neutral reagirt, die mit Kalk oder Alkalien Ammoniak entwickelt, Eisenoxydsalze roth färbt und beim Verdunsten zerfliefsliches Schwefelcyanammonium hinterläfst. Mit salpetersaurem Silberoxyd giebt diese Lösung einen vollständig weifsen Niederschlag, der bisweilen weifs bleibt, bisweilen sich braun und selbst schwarz färbt, aus dem aber selbst dann durch heifses Ammoniak ein Silbersalz ausgezogen wird, das beim Erkalten in vollständig weifsen Krystallblättchen ausfällt. Obgleich die Identität dieses Salzes mit Schwefelcyansilber nicht bezweifelt werden konnte, habe ich doch eine Silberbestimmung ausgeführt; 0,5568 Grm. gaben 0,3666 Grm. metallisches Silber, entsprechend 65,84 pC. Ag; Schwefelcyansilber verlangt 65,06 pC.

Dafs bei dieser Zersetzung wirklich nur die Hälfte des im Knallquecksilber enthaltenen Kohlenstoffs als Schwefelcyanammonium erhalten wird, scheint durch eine von Gay-Lussac und Liebig ausgeführte Bestimmung des Schwefels in der gebildeten schwefelhaltigen Säure erwiesen. Diese Chemiker erhielten aus 2,268 Grm. Knallsilber 1,86 Grm. schwefelsauren Baryt, während hätten erhalten werden sollen 3,70 Grm., wenn, wie man seither annahm, aller Kohlenstoff in die Schwefelcyanverbindung übergeführt worden wäre.

Die Bildung der Kohlensäure bei Zersetzung von Knallquecksilber oder Knallsilber mit Schwefelwasserstoff oder löslichen Schwefelmetallen ist, wie mir scheint, seither übersehen worden; oder es wurde wenigstens die Kohlensäure für das Product einer secundären Zersetzung gehalten. Die folgenden Beobachtungen scheinen mir dafür zu sprechen, dafs bei diesen Zersetzungen die Kohlensäure ein wesentliches Product ist. Wenn durch in siedendem Wasser vertheiltes Knallquecksilber Schwefelwasserstoff geleitet wird, so enthält das entweichende Gas beträchtliche Mengen von Kohlensäure. Ebenso enthält der Niederschlag, den Schwefelbaryum oder

Schwefelwasserstoffbaryum mit Knallquecksilber erzeugt, stets erhebliche Mengen von kohlensaurem Baryt; und wenn Knallquecksilber mit einer concentrirten und zu vollständiger Zersetzung unzureichenden Menge von Schwefelwasserstoffbaryum zersetzt wird, so tritt in der Nähe des Siedepunkts eine stürmische Reaction ein, bei der viel Kohlensäure entweicht, während der Niederschlag schon kohlensauren Baryt enthält. — Ich habe mehrfach den in solchen Niederschlägen enthaltenen kohlensauren Baryt seinem Verhältnifs zum Schwefelquecksilber nach bestimmt, dabei aber nie übereinstimmende Resultate gefunden, und stets weit weniger kohlensauren Baryt erhalten, als es die Formel verlangt, ohne dafs ich bis jetzt die Ursache davon auffinden konnte.

Ich bin nun weit davon entfernt, aus den mitgetheilten Thatsachen die für das Knallquecksilber vorgeschlagene rationelle Formel für bewiesen zu halten, und will zunächst versuchen, ob sich durch Synthese neue Gründe für meine Ansicht beibringen lassen, ob aus dem Acetonitril z. B., oder aus Chlorpikrin durch geeignete Behandlung Knallquecksilber oder dem Knallquecksilber näher stehende Körper erhalten werden können.

Schliefslich bedürfen zwei Punkte noch der Erwähnung: die Bildung der Isocyanursäure aus Knallquecksilber und die Bildung des Knallquecksilbers aus Alkohol.

Ich halte es, da Herr Schischkoff selbst mit Fortsetzung seiner Untersuchung beschäftigt ist, für ungeeignet, und so lange die rationelle Formel der Isocyanursäure nicht festgestellt ist, für fruchtlos, Hypothesen über die Bildung dieser Säure aufzustellen; nur so viel mag erwähnt werden, dafs ihre Bildung aus Knallsäure gedacht werden kann, indem zwei Molecüle Knallsäure sich unter Aufnahme von Wasser und Austritt von Kohlensäure und Ammoniak vereinigen (etwa,

indem die Nitrogruppe des einen Molecüls Zersetzung erleidet und veranlafst) :

$$2\ C_2(NO_4)CyH_2 + H_2O_2 = C_2(NO_4)Cy_2H_3O_2 + C_2O_4 + NH_3.$$

Was die Bildung des Knallquecksilbers bei Einwirkung von Salpetersäure auf Alkohol bei Gegenwart von Quecksilber angeht, so scheint mir in dieser Bildung, wenn sie sich auch noch nicht in Formeln Schritt für Schritt verfolgen läfst, eine grofse Analogie mit der Bildung des Chloroforms stattzufinden. Gerade so wie Chloroform aus Alkohol entsteht, indem gleichzeitig oxydirende und chlorirende Substanzen einwirken, so entsteht Knallquecksilber, wenn neben der Oxydation (durch Salpetersäure) die Bedingungen vorhanden sind, welche Cyan und Quecksilber an die Stelle bringen können, die das Chlor im Chloroform einnimmt, während dabei noch die starke Salpetersäure nitrirend einwirkt.

Diese Theorie der Bildung des Knallquecksilbers erlangt einige Wahrscheinlichkeit durch folgende Bildungsweise von Chlorpikrin. Wenn man einem Gemenge von starker Salpetersäure und Alkohol (so wie es zur Darstelluug von Knallquecksilber dient) statt des Quecksilbersalzes Kochsalz zusetzt (also eine Quelle von Chlor), so tritt nach wenig Minuten Erhitzung ein, die Masse kommt von selbst in Sieden und es destillirt eine Flüssigkeit über, aus welcher Zusatz von Wasser ein schweres Oel abscheidet, das ganz den characteristischen Geruch des Chlorpikrins hat. Diese Bildung von Chlorpikrin scheint mir auch von anderem Gesichtspunkt aus einiges Interesse darzubieten, da das Chlorpikrin, obgleich seit den Analysen von Cahours*) seine von Gerhardt**) schon vermuthete Beziehung zum Chloroform

*) Compt. rend. p. Laurent et Gerhardt 1849, 170.

**) Ebendaselbst pag. 34.

erwiesen ist, seither nur aus Nitroverbindungen erhalten worden ist und zwar aus keiner, die weniger als 12 Atome Kohlenstoff im Molecül enthält.

Heidelberg, den 26. December 1856.

Ueber das Knallquecksilber und die Constitution der Knallsäure;

von *L. Schischkoff.*

(Briefliche Mittheilung.)

In dem Folgenden theile ich Ihnen die Resultate meiner weiteren Untersuchungen über das Knallquecksilber und die Constitution der Knallsäure mit.

Die Betrachtung der so zahlreichen Reihe von Körpern, welche sich an den Typus Cyansäure oder die damit polymeren Substanzen anschliefsen, liefs mich fragen, ob die Knallsäure nicht ähnlicher Natur sei wie die Trigensäure, nach ihrer Constitution und ihrer Bildungsweise. Ich betrachte das Biuret $(C^2O^2NH)^2 . NH_3$ als den der Knallsäure am nächsten stehenden Typus, und ich leite jene Säure von demselben ab, indem ich den Wasserstoff des Ammoniaks durch das dreibasische Radical C^4H^2X (wo $X = NO^4$) ersetzt denke.

Hiernach wäre die Zusammensetzung der Knallsäure $(C^2O^2NH)^2 . N(C^4H^2X)$, welche Formel 3 Molecule Ammoniak repräsentirte. Durch eine entsprechende Substitution führe ich die Isocyanursäure (Fulminursäure) auf den Typus Harnstoff $C^2O^2 . NH . NH^3$, also auf 2 Molecule Ammoniak zurück, und gebe ihr die Formel $C^2O^2NH . N . C^4H^2X$. Es wäre somit zu beweisen, erstens dafs die Atomgruppe $NO^4 = X$ in diesen Verbindungen wirklich enthalten ist, und zweitens die Bildung oder besser gesagt die Präexistenz der zur Essigsäure-Reihe

gehörigen, als nitrirtes Acetonitril zu betrachtenden Verbindung $N . C^4H^2X$.

Was die Beziehungen zwischen der Knallsäure und der Isocyanursäure betrifft, so habe ich meine früheren Ansichten nicht geändert, und die Gleichung

$$C^8N^4H^4O^8 = C^6N^3H^3O^6 + C^2O^2NH$$

drückt somit die Spaltung der Knallsäure bei der Behandlung des Knallquecksilbers mit den Chlor- oder Jodverbindungen der Alkalimetalle aus. Denn aufser der Anwesenheit von Kohlenstoff und Stickstoff in dem Niederschlag läfst sich auch mit Sicherheit die Bildung eines cyansauren Salzes nachweisen, wenn man ein Jodmetall an der Stelle eines Chlormetalls anwendet. Behandelt man den gelben Niederschlag mit einer Lösung von Jodkalium, so macht sich Ammoniakentwickelung bemerkbar und die filtrirte Flüssigkeit enthält ein cyansaures Salz, oder mindestens ein kohlensaures Salz, wenn die Einwirkung zu weit getrieben wurde.

Als ich Zink auf Isocyanursäure, oder auf ein isocyanursaures Salz bei Gegenwart einer Mineralsäure einwirken liefs, beobachtete ich, dafs der Wasserstoff fast vollständig absorbirt wurde. Diese Thatsache, welche zusammen mit dem Verhalten der isocyanursauren Salze bei dem Erhitzen an die Eigenschaften der Nitroverbindungen erinnert, führte mich dazu, eine noch entscheidendere Reaction aufzusuchen.

Da das Schwefelwasserstoffammonium und das essigsaure Eisenoxydul nicht direct die Reaction der Nitroverbindungen ergeben, versuchte ich nach dem Rath von Herrn Kekulé die Einwirkung des unterchlorigsauren Kalks. Durch Behandlung der Isocyanursäure mit diesem Körper erhielt ich in der That reines Chlorpikrin $C^2(NO^4)Cl^3$. Diese Bildung einer Nitroverbindung ist ein entscheidender Beweis für die Präexistenz der Gruppe NO^4 in der Isocyanursäure und somit auch in den knallsauren Salzen. Aufserdem weifs man, dafs

die Isocyanursäure und alle ihre Verbindungen bei der Analyse mittelst Natron-Kalk nur zwei Dritttheile ihres Stickstoffgehalts in Form von Ammoniak entwickeln. Man weifs, dafs die Isocyanursäure, verglichen mit der damit isomeren Cyanursäure, 2 Aequivalente Wasserstoff enthält, welche nicht durch Metalle vertretbar sind; ich suchte also ihre Vertretung durch die Gruppe NO^4 zu bewirken, indem ich wie gewöhnlich eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure anwendete, und ich erhielt, ohne dafs sich auch nur Spuren röthlicher Dämpfe entwickelten, die folgende Reaction :

$$\underbrace{C^2O^2NH.NC^4H^2X}_{\text{Isocyanursäure.}} + 2NO^6H = C^2O^4 + H^2O^2 + NH^3 + NC^4X^2(X).$$

Die so entstehende Verbindung ist also Trinitro-Acetonitril, und ihre Bildung wäre ein Beweis für die Präexistenz einer zur Essigsäurereihe gehörigen Gruppe oder einer einfachnitrirten Gruppe dieser Reihe. Diese Verbindung sieht ähnlich aus wie Campher, ist entzündlich, riecht durchdringend und sehr unangenehm, ist bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig, zersetzt sich aber bei 220° unter starker Explosion. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 41,5°. Wasser, Schwefelwasserstoff, Alkohol, die Alkalien, Ammoniak u. a. wirken auf diese Substanz sehr heftig ein. Bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs findet, aufser der gewöhnlich zwischen diesem Körper und Nitroverbindungen vor sich gehenden Reaction, auch noch die Fixirung von 2 Aequivalenten Wasserstoff statt, folgender Gleichung entsprechend :

$$C^4X^3N + 3H^2S^2 + H^2S^2 = 6S + 2S + 2H^2O^2 + N.C^4X^2(NH^2.H^2).$$

Man würde so ein Nitril erhalten, wo zwei Wasserstoffmolecule durch 2 Molecule NO^4 und das dritte durch die Gruppe NH^4 ersetzt wären; es wird $NC^4(NO^4)^3$ bei dieser Reaction zu $NC^4(NO^4)^2(NH^4)$. Letztere Verbindung ist eine weifse krystallinische Substanz, löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether; sie entwickelt bei dem Kochen mit

Aetzkali Ammoniak, unter Bildung eines Kalisalzes, welches die Gruppe NO^4 einschliefst. Durch Behandlung des vorhergehenden Körpers mit Silberoxyd erhält man ein schönes Salz, das ziemlich löslich ist und 36,63 pC. Silber enthält, entsprechend der Formel $\left.\begin{matrix} C^4X^2Am \\ NH^3Ag \end{matrix}\right\} O^4$, also dem Silberammoniumsalze einer von der Essigsäure in der Art sich ableitenden Säure, dafs man sich in dieser 2 Molecule Wasserstoff durch 2 NO^4 und das dritte durch Am gerade so ersetzt denkt, wie dieses für jenen Körper selbst angenommen wurde. Diese Reaction wäre nur eine Ueberführung eines Nitrils in das Ammoniaksalz der entsprechenden Säure. Nachdem ich unter Anwendung der genannten Agentien noch einige andere Körper erhalten hatte, versuchte ich das trinitroessigsaure Ammoniak in der gewöhnlichen Weise, durch Fixirung der Elemente von 2 H^2O^2, zu erhalten; aber statt dessen erhielt ich nur die Zersetzungsproducte desselben, nämlich : $C^4X^3N + H^4O^4 = C^2O^4 + C^2X^3 . NH^4$, entsprechend den Zersetzungsproducten der Essigsäure $C^2O^4 + C^2H^3 . H$. Dieser bemerkenswerthe Körper ist gelb gefärbt, krystallisirt gut und erhält sich während einiger Tage. Wendet man an der Stelle des Wassers Alkohol an, so erhält man dieselbe Verbindung $C^2X^3 . NH^4$, aber dann entwickelt sich keine Kohlensäure; diese trägt in diesem Fall zu der Bildung einer ätherartigen, in Wasser unlöslichen Flüssigkeit bei, deren Zusammensetzung mir noch unbekannt ist, welche aber wohl $(C^2O^4)^2C^2X^3 . Am$ und somit der Sulfometholsäure $(S^2O^6)^2C^2H^3 . H$ analog sein könnte.

Was die Bildung der Knallsäure bei Einwirkung des Alkohols auf die Salpetersäure betrifft, so fasse ich diese in folgender Weise auf : Einerseits bildet sich Cyansäure : $C^4H^6O^2 + 2 NO^5 = 2 CyO^2H + 2 H^2O^2$; andererseits bildet sich Nitroessigsäure, und beide geben bei gegenseitiger Einwirkung Knallsäure :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^2X \\ H \end{matrix}\right\} O^4 + \left.\begin{matrix} C^2O^2NH \\ C^2O^2NH \\ C^2O^2NH \end{matrix}\right\} = C^2O^4 + H^2O^2 + \underbrace{(C^2O^2NH)^2 \,.\, NC^4H^2X}_{\text{Knallsäure.}}$$

Diese Bildungsweise wäre der der Trigensäure analog :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^3 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} C^2O^2NH \\ C^2O^2NH \\ C^2O^2NH \end{matrix}\right\} = C^2O^4 + \underbrace{(C^2O^2NH)^2 \,.\, NH^2(C^4H^3)}_{\text{Trigensäure.}}$$

Nach meinen Formeln für die Knallsäure und die Isocyanursäure erklärt man sich leicht die Gegenwart der Gruppe $(C^2O^2)NH$, welche sich in diesen Körpern so leicht nachweisen läfst, und ihre Verschiedenheit von der Cyansäure. Wenn die Gegenwart der Gruppe NO^4 einmal bewiesen ist, kann die Formel der Knallsäure nicht $C^4N(NO^4)H^2$ sein, sondern das Doppelte : $C^8N^3(NO^4)H^4O^4$. Diefs läfst sich durch die von Gladstone ausgeführte Reaction beweisen :

$$(CyO^2Am)^2 \,.\, NC^4Cu^2(NO^4) + 6\,HS$$
$$= \underbrace{2\,CyO^2Am}_{\text{Harnstoff}} + \underbrace{2\,CyH + 4\,S}_{\text{Schwefelblausäure.}} + Cu^2S^2 + 2\,H^2O^2.$$

Durch secundäre Einwirkung würden die 2 Aequivalente Blausäure mit dem vorhandenen Schwefel Schwefelblausäure geben. Im Allgemeinen, wenn man die Formel der Knallsäure verdoppelt, erklärt man sich alle diese Reactionen leichter als nach der Formel $C^4N(NO^4)H^2$. Meine Formel erklärt auch den Unterschied zwischen dem der Cyangruppe angehörigen Wasserstoff und demjenigen, welcher noch von dem nitrirten Acetonitril übrig ist.

Durch Einwirkung der Schwefelsäure auf die Isocyanursäure glaube ich das einfach-nitrirte Acetonitril erhalten zu haben, welches ein entzündliches, dem Cyan ähnlich riechendes aber mit blauer Farbe brennendes und eine Lösung von essigsaurem Eisenoxydul roth färbendes Gas zu sein scheint.

Heidelberg am 26. December 1856.

Ueber die Einwirkung des Jodäthyls auf wolframsaures Silberoxyd;

von *A. Göfsmann.*

Die Darstellung einer Aethyloxydverbindung der Wolframsäure ist bis jetzt, wie bekannt, nicht gelungen. Weder die Erhitzung der äthyloxydschwefelsauren Salze mit wolframsauren Verbindungen, noch die Einwirkung des Wolframsuperchlorids auf Alkohol, Methoden, die bei einigen der Wolframsäure in mancher Beziehung nahe stehenden Säuren zum Ziele führten, haben hier nicht das erwartete Resultat geliefert. Das Verhalten des Silberoxyds und seiner Verbindungen zum Jodäthyl liefsen es mir als wahrscheinlich erscheinen, dafs durch Einwirkung des Jodäthyls auf wolframsaures Silberoxyd eine Aethyloxydverbindung der Wolframsäure entstehen würde. Die Leichtigkeit, mit der man unter diesem Verhältnifs das Wasser ausschliefsen konnte, so wie die Eigenschaft beider Verbindungen, einer ziemlich hohen Temperatur gleichmäfsig ausgesetzt werden zu können, ohne dafs die eine oder andere früher zersetzt werden würde, schienen mir die Annahme zu unterstützen. Die Resultate mehrfacher Versuche, die ich kurz beschreiben werde, widerlegten jedoch meine Vermuthungen; ich erhielt Jodsilber — freie Wolframsäure — und Aethyloxyd.

Vermischt man trockenes, durch Fällen des wolframsauren Ammoniaks mit salpetersaurem Silberoxyd bereitetes wolframsaures Silberoxyd in einem gut verschliefsbaren Gefäfse mit überschüssigem rectificirtem und wohl getrocknetem Jodäthyl, so findet nach einigen Minuten eine sehr starke Erwärmung der Masse statt, wobei sie sich gelb färbt. Untersucht man nach einigen Stunden den Inhalt des Gefäfses, so findet man überschüssiges Jodäthyl — freie Wolframsäure — und Jodsilber. Wird nun der Versuch in der Weise abgeändert, dafs man beim Vermischen einen kleinen Ueberschufs des Silbersalzes anwendet, so zeigt sich nach einigen Tagen beim Oeffnen des Gefäfses der characteristische Geruch des reinen Aethyloxyds (Aethers); der pulverförmige getrocknete Inhalt dagegen wird beim Erhitzen, ohne die geringsten Andeutungen von organischen Beimischungen zu geben, braungelb, beim Erkalten wieder gelb, und giebt an verdünntes wässeriges Ammoniak alle Wolframsäure und den Rest von wolframsaurem Silberoxyd ab, während Jodsilber ungelöst zurückbleibt. — Um dieses Resultat zu erhalten ist es nothwendig, die Einwirkung einige Tage fortzusetzen, und durch öfteres Umschütteln die Be-

rührung des im Gefäfs gasförmig vertheilten Jodäthyls mit dem Silbersalz zu unterstützen. — Ich werde nun auch das Verhalten der Silbersalze der Molybdän-, Antimon-, Arseniksäure etc. untersuchen.

Chemische Untersuchung der wichtigsten Obstarten;

von Dr. *R. Fresenius.*

In der Zeitschrift für deutsche Landwirthe f. 1855, S. 65, habe ich einen Aufsatz mitgetheilt, welcher die Resultate einer Reihe von Obstanalysen enthält, die im Sommer und Herbst 1854 von mir im Verein mit meinen Assistenten und einem Theile der Schüler meines Laboratoriums ausgeführt worden sind. Diese Untersuchungen wurden im Sommer und Herbst 1855 und 1856 fortgesetzt, so dafs ich jetzt im Stande bin, von den meisten Obstarten mindestens zwei, in verschiedenen Jahrgängen angestellte Analysen mittheilen zu können. Häufig konnten die Früchte in verschiedenen Jahren von denselben Bäumen oder Sträuchern entnommen werden.

Die Untersuchung erstreckt sich auf alle die Bestandtheile, zu deren Gewichtsermittelung einfache und genaue Bestimmungsmethoden bekannt sind. Die unorganischen Bestandtheile wurden nur im Ganzen bestimmt.

Ich gehe nun zuerst zur Beschreibung der Untersuchungsmethode, dann zu den Resultaten über, welche wir erhalten haben.

Etwa 60 Gramm der möglichst guten und reifen, wohl gereinigten Früchte wurden zerdrückt oder zerrieben, und der Brei auf einem kleinen Colatorium so lange mit destillirtem Wasser ausgewaschen, bis der unlösliche Rückstand keine oder fast keine sauere Reaction mehr zeigte und nichts

Lösliches mehr abgab. Um diefs zu bewerkstelligen, wurde der Inhalt des Colatoriums öfters gelinde ausgeprefst und in einem Porcellanmörser mit Wasser wieder unter ganz schwachem Drücken zerrieben. Die erhaltene Flüssigkeit verdünnte man in einem Literkolben bis zur Marke und mischte durch Schütteln; sie war in der Regel nur schwach getrübt.

Gröfsere Früchte (Aepfel, Birnen) wurden im Ganzen gewogen und die Flüssigkeit, wenn nöthig, auf 1500 Cubikcentimeter gebracht.

Wir hatten somit jetzt 1) eine Flüssigkeit, enthaltend die löslichen Stoffe und 2) einen ausgedrückten Rückstand, enthaltend die Kerne oder Steine, die Hülsen, die Cellulose und Pectose, überhaupt die unlöslichen Substanzen. Die durch das angegebene Verfahren erzielte Trennung war, wenn auch nicht ganz, doch nahezu vollständig. Die feinen Theilchen von Cellulose und Pectose, welche in die Flüssigkeit übergingen, waren jedenfalls so unbedeutend, dafs sie das Resultat der Untersuchung nicht merklich verändern konnten. Bei der schleimigen Beschaffenheit und der Leichtveränderlichkeit der meisten Fruchtsäfte war ein Filtriren durch Papier nicht wohl zulässig.

1. Untersuchung der Flüssigkeit.

a) *Bestimmung der Gesammtmenge der darin enthaltenen Bestandtheile.* — 200 CC. wurden in einer Platinschale im Wasserbad verdampft und der Rückstand mehrere Tage lang bei 100° C. getrocknet, bis er an Gewicht nicht mehr erheblich abnahm.

b) *Bestimmung der darin enthaltenen unorganischen Substanzen.* — Der in a erhaltene Rückstand wurde vorsichtig eingeäschert und die Asche gewogen.

c) *Bestimmung des Zuckers.* — Dieselbe geschah mit der nach Fehling's Vorschrift bereiteten Lösung von wein-

saurem Kupferoxyd-Natron. Sie wurde genau nach der Art und mit den Vorsichtsmafsregeln ausgeführt, welche ich in meiner Anleitung zur quantit. Analyse, 3te Aufl., §. 210, 1 beschrieben habe. Es wurden mindestens 2, in der Regel 3 oder 4 Bestimmungen gemacht und von den wohl übereinstimmenden das Mittel genommen.

d) *Bestimmung der freien Säure.* — 100 CC. wurden mit einer höchst verdünnten, kohlensäurefreien, auf Oxalsäure titrirten Lösung von Aetznatron genau neutralisirt. Aus der verbrauchten Natronlauge ergab sich die freie Säure. Da dieselbe meist Aepfelsäure ist, so habe ich den Grad der Acidität stets in Aepfelsäurehydrat-Procenten ausgedrückt. Auch diese Bestimmung wurde mindestens doppelt ausgeführt. Man trifft den Punkt der Neutralität am besten und ohne alle Schwierigkeit mit Hülfe von gutem Lackmuspapier.

e) *Stickstoffbestimmung.* — Je 200 CC. wurden im Wasserbade fast ganz zur Trockne verdunstet, der Rückstand nöthigenfalls mit einigen Tropfen Wasser, unter schwachem Erwärmen, aufgeweicht, dann Natronkalk in ziemlicher Menge zugemischt und das Ganze innig zu einem nur wenig feuchten Pulver gemengt. Nachdem dieses in eine lange und weite Verbrennungsröhre gebracht war, wurde das in der Reibschale noch Anhängende mit wenigen Tropfen Wasser und einer neuen Menge Natronkalk vollends heraus- und ebenfalls in die Röhre gebracht, deren vorderen Theil man zuletzt noch mit reinem Natronkalke anfüllte.

Die Verbrennung wurde nun wie gewöhnlich ausgeführt und das erzeugte Ammoniak nach der Peligot'schen Methode bestimmt. — In dieser Art wurden von jeder Frucht wenigstens zwei Bestimmungen gemacht. — Aus dem Stickstoffe ergaben sich die stickstoffhaltigen Substanzen nach dem Ansatze 15,5 : 100.

2. Behandlung des unlöslichen Rückstandes.

Derselbe wurde im feuchten Zustande auf's Sorgfältigste und so vollständig als möglich von dem Colatorium entfernt (was bei einiger Geduld besser gelingt, als man sich vielleicht denken mag), dann bei 100° getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgte. Nach dem Wägen äscherte man ihn in einer Platinschale ein und wog die Asche. Wo es ausführbar war, wurden die Kerne oder Steine im noch feuchten Zustande, und nachdem alles Anhängende entfernt war, ausgelesen, für sich getrocknet und gewogen.

Um die Kenntnifs dieses unlöslichen Rückstandes zu vervollständigen, namentlich um die Pectose von der Cellulose zu trennen, wurde in der Regel der aus einer besonderen Portion der Früchte bereitete Rückstand mit ganz verdünnter Schwefelsäure (1 SO_3, HO, 49 Wasser) längere Zeit bei 100° digerirt, der ungelöste Theil abcolirt, bestens mit Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Die Differenz zwischen diesem unlöslichen Rückstande und dem ohne Schwefelsäure erhaltenen giebt eine *annähernde* Vorstellung von dem Gehalte an unlöslichen Pectinsubstanzen.

I. Beeren.

1. Stachelbeeren.

a) Grofse rothe Stachelbeeren, rauhhaarig,
1854 analysirt von Franz de Jong.

b) Kleine rothe Stachelbeeren, rauhhaarig,
1854 analysirt von Armand Dollfus,
1855 „ „ W. Prickarts.

c) Gelbe Stachelbeeren, mittelgrofs, wenig behaart,
1854 analysirt von Hermann Vogler,
1855 „ „ Carl Rhode.

d) Rothe Stachelbeeren, grofse, glatte,
1855 analysirt von E. Jäger.

	a	b		c		d
	1854	1854	1855	1854	1855	1855
Krümel- und Fruchtzucker . .	8,063	6,030	8,239	6,383	7,507	6,483
Freie Säure, ausgedrückt als Aepfelsäurehydrat .	1,358	1,573	1,589	1,078	1,334	1,664
Eiweifsartige Substanzen . .	0,441	0,445	0,358	0,578	0,369	0,306
Lösliche Pectinstoffe, Gummi, Farbstoff, suspendirte Fette, gebundene organische Säuren .	0,969	0,513	0,522	2,112	2,113	0,843
Aschenbestandtheile	0,317	0,452	0,504	0,200	0,277	0,553
Summe der löslichen Substanzen .	11,148	8,953	11,212	10,351	11,600	9,849
Kerne . . .	2,481	2,442	2,529	3,380	2,081	2,803
Schalen und Cellulose	0,512			0,442		
Pectose . . .	0,294	0,515	1,428	0,308	0,955	0,390
Aschenbestandtheile *)	(0,146)	(0,069)	(0,247)	(0,100)	(0,170)	(0,133)
Summe der unlöslichen Substanzen	3,287	2,957	3,957	4,130	3,036	3,193
Wasser . .	85,565	88,090	84,831	86,519	85,364	86,958
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

*) Die Aschenbestandtheile des unlöslichen Rückstandes sind hier, wie auch bei den folgenden Analysen, in Klammern gesetzt, weil sie nicht mitaddirt werden dürfen, insofern dieselben im Gewichte der Kerne, Schalen etc. schon inbegriffen sind.

2. Johannisbeeren.

a) Rothe, Beeren mittelgrofs, vollständig reif, von den Stielen befreit,
1854 analysirt von E. de Haen,
1855 analysirt von Dr. Neubauer.

b) Rothe, sogenannte Kirsch-Johannisbeere, Beeren ausgezeichnet grofs, vollständig reif, von den Stielen befreit,
1855 analysirt von Aug. Souchay.

c) Weifse, Beeren mittelgrofs, vollständig reif, von den Stielen befreit,
1854 analysirt von E. de Haen,
1855 „ „ Aug. Souchay,
1856 „ „ A. Eglinger.

	a		b	c		
	1854	1855	1855	1854	1855	1856
Krümel- und Fruchtzucker . .	4,78	6,44	5,647	6,61	7,692	7,12
Freie Säure, ausgedrückt als Aepfelsäurehydrat .	2,31	1,84	1,695	2,26	2,258	2,53
Eiweifsartige Substanzen . .	0,45	0,49	0,356	0,77 }	0,300	0,68
Lösliche Pectinstoffe, Gummi, Farbstoff, suspendirte Fette, gebundene organische Säuren .	0,28	0,19	0,007	0,18 }		0,19
Aschenbestandtheile	0,54	0,57	0,620	0,54	0,560	0,70
Summe der löslichen Substanzen .	8,36	9,53	8,325	10,36	10,810	11,22
Kerne	4,45 }	4,48	3,940	4,94	4,144	4,85
Schalen und Cellulose	0,66 }					
Pectose	0,69	0,72	2,380	0,53	0,240	0,51
Aschenbestandtheile	(0,11)	(0,23)	(0,185)	(0,12)		(0,14)
Summe der unlöslichen Substanzen	5,80	5,20	6,320	5,47	4,384	5,36
Wasser . . .	85,84	85,27	85,355	84,17	84,806	83,42
	100,00	100,00	100,000	100,00	100,000	100,00

3. Erdbeeren.

a) Walderdbeeren,
1854 analysirt von Heinr. Stöfs,
1855 „ „ Victor Martini.

b) Ananaserdbeeren, schön hellroth, ganz reif, sehr aromatisch. 1855 analysirt von E. Lenfsen.

	a		b
	1854	1855	1855
Krümel- und Fruchtzucker	3,247	4,550	7,575
Freie Säure, ausgedrückt als Aepfelsäurehydrat	1,650	1,332	1,133
Eiweifsartige Substanzen	0,619	0,567	0,359
Lösliche Pectinstoffe, Gummi, Farbstoff, suspendirte Fette, gebundene organische Säuren	0,145	0,049	0,119
Aschenbestandtheile	0,737	0,603	0,480
Summe der löslichen Substanzen .	6,398	7,101	9,666
Kerne . . . . }	6,032	5,580	1,960
Schalen und Cellulose . . . . . }			
Pectose	0,299	0,300	0,900
Aschenbestandtheile	(0,315)	(0,345)	(0,154)
Summe der unlöslichen Substanzen .	6,331	5,880	2,860
Wasser	87,271	87,019	87,474
	100,000	100,000	100,000

4. Himbeeren.

a) Rothe Waldhimbeeren.
1854 analysirt von Max Gallenkamp.
b) Rothe Gartenhimbeeren, grofse Früchte,
1855 analysirt von L. Zervas.
c) Weifse Gartenhimbeeren, grofse Früchte,
1855 analysirt von E. Lenfsen.

	a 1854	b 1855	c 1855
Krümel- und Fruchtzucker	3,597	4,708	3,703
Freie Säure, ausgedrückt als Aepfelsäurehydrat	1,980	1,356	1,115
Eiweifsartige Substanzen	0,546	0,544	0,665
Lösliche Pectinstoffe, Gummi, Farbstoff, suspendirte Fette, gebundene organische Säuren	1,107	1,746	1,397
Aschenbestandtheile	0,270	0,481	0,380
Summe der löslichen Substanzen .	7,500	8,835	7,260
Kerne, Schalen und Cellulose . . .	8,460	4,106	4,520
Pectose	0,180	0,502	0,040
Aschenbestandtheile	(0,134)	(0,296)	(0,081)
Summe der unlöslichen Substanzen .	8,640	4,608	4,560
Wasser	83,860	86,557	88,180
	100,000	100,000	100,000

5. Brombeeren, sehr reife,
1854 analysirt von Robert Lupp.

6. Heidelbeeren,
1855 analysirt von V. Martini.

7. Maulbeeren, schwarze,
1855 analysirt von Herbert van Hees.

	5.	6.	7.
Krümel- und Fruchtzucker	4,444	5,780	9,192
Freie Säure, ausgedrückt als Aepfelsäurehydrat	1,188	1,341	1,860
Eiweifsartige Substanzen	0,510	0,794	0,394
Lösliche Pectinstoffe, Gummi, Farbstoff, suspendirte Fette, gebundene organische Säuren	1,444	0,555	2,031
Aschenbestandtheile	0,414	0,858	0,566
Summe der löslichen Substanzen .	8,000	9,328	14,043
Kerne . . . . } Schalen und Cellulose . . . . . . }	5,210	12,864	0,905
Pectose	0,384	0,256	0,345
Aschenbestandtheile	(0,074)	(0,550)	(0,089)
Summe der unlöslichen Substanzen .	5,594	13,120	1,250
Wasser	86,406	77,552	84,707
	100,000	100,000	100,000

8. Trauben.

a) Weifse Oesterreicher, ganz reif, sehr wohlschmeckend, getrennt von den Stielen,

1854 analysirt von R. Fresenius.

b) Kleinberger, ganz reif, an der Oberfläche stellenweise bräunlich,

1855 analysirt von Gust. Schlieper.

c) Riesling von Oppenheim,

aa) Sehr reif,

bb) Edelfaul,

1855 analysirt von R. Fresenius.

d) Riesling vom Johannisberg 1850, vorzüglich,

1850 analysirt von R. Fresenius.

e) Asmannshäuser rothe Trauben, sehr reif und ausgezeichnet süfs,

1856 analysirt von R. Fresenius.

	a 1854	b 1855	c aa 1855	 bb 	d 1850	e 1856
Krümel- und Fruchtzucker	13,780	10,590	13,52	15,14	19,24	17,28
Freie Säure, ausgedrückt als Aepfelsäurehydrat	1,020	0,820	0,71	0,50	0,66	0,75
Eiweifsartige Substanzen	0,832	0,622				
Lösl. Pectinstoffe, Gummi, Farbstoff, suspendirte Fette, gebundene organische Säuren .	0,498	0,220	4,07	3,46	2,95	—
Aschenbestandtheile .	0,360	0,377				
Summe der löslichen Substanzen .	16,490	12,629	18,30	19,10	22,93	—
Kerne	2,592	1,770	—	—	—	—
Schalen und Cellulose .						
Pectose	0,941	0,750	—	—	—	—
Aschenbestandtheile .	(0,117)	(0,077)	—	—	—	—
Summe der unlöslichen Substanzen .	3,533	2,520	5,66	6,52	—	—
Wasser	79,977	84,870	76,04	74,38	—	—
	100,000	100,000	100,00	100,00	—	—

II. Steinobst.

1. Kirschen.

a) Süfse, hellrothe Glas- oder Herzkirschen,
1854 analysirt von Dr. Neubauer.

b) Süfse, sehr hellfarbige Herzkirschen, nicht ausgezeichnet von Geschmack, etwas säuerlich,
1855 analysirt von Aug. Souchay.

c) Süfse schwarze Kirschen,
1855 analysirt von Dr. Neubauer.

d) Saure Kirschen (Weichselkirschen),
1855 analysirt von L. Zervas.

	a 1854	b 1855	c 1855	d 1855
Krümel- und Fruchtzucker	13,110	8,568	10,700	8,772
Freie Säure, ausgedrückt als Aepfelsäurehydrat	0,351	0,961	0,560	1,277
Eiweifsartige Substanzen	0,903	3,529 (zusammen mit den folgenden)	1,010	0,825
Lösliche Pectinstoffe, Gummi, Farbstoff, suspendirte Fette, gebundene organische Säuren	2,286		0,670	1,831
Aschenbestandtheile	0,600	0,835	0,600	0,565
Summe der löslichen Substanzen	17,250	13,435	13,540	13,270
Kerne	5,480	3,244	5,730	5,182
Schalen und Cellulose	0,450	0,464	0,366	0,808
Pectose	1,450	0,401	0,664	0,246
Aschenbestandtheile	(0,090)	(0,070)	(0,078)	(0,067)
Summe der unlöslichen Substanzen	7,380	4,109	6,760	6,236
Wasser	75,370	82,456	79,700	80,494
	100,000	100,000	100,000	100,000

In Spalte b sind die Zeilen „Eiweifsartige Substanzen“ und „Lösliche Pectinstoffe …“ durch eine Klammer zu 3,529 zusammengefasst; in c und d steht bei „Lösliche Pectinstoffe …“ oben „—“.

2. Mirabellen, gelbe gewöhnliche,

1854 analysirt von Armand Dollfus.

3. Reineclauden.

a) gelbgrüne mittelgrofse,
1854 analysirt von Wilhelm Gayer.

b) grofse, grüne, saftige und sehr süfse (1 Stück im mittleren Gewichte von 27 Gramm),
1855 analysirt von C. Vigelius.

	2	3	
		a	b
	1854	1854	1855
Krümel- und Fruchtzucker	3,584	2,960	3,405
Freie Säure, ausgedrückt als Aepfelsäurehydrat	0,582	0,960	0,870
Eiweifsartige Substanzen	0,197	0,477	0,401
Lösliche Pectinstoffe, Gummi, Farbstoff, suspendirte Fette, gebundene organische Säuren	5,772	10,475	11,074
Aschenbestandtheile	0,570	0,318	0,398
Summe der löslichen Substanzen .	10,725	15,190	16,148
Kerne	5,780	3,250	2,852
Schalen und Cellulose	0,179	0,680	1,035
Pectose	1,080	0,010	0,245
Aschenbestandtheile	(0,082)	(0,039)	(0,037)
Summe der unlöslichen Substanzen .	7,039	3,940	4,132
Wasser	82,236	80,841	79,720
	100,000	100,000	100,000

4. Pflaumen (runde Früchte).

a) schwarzblaue, mittelgrofse, etwas säuerlich, 1854 analysirt von Theod. Remy.

b) dunkel schwarzrothe von ziemlich gutem Geschmack, 1855 analysirt von C. Vigelius.

5. Zwetschen (längliche Früchte).

a) gewöhnliche von nicht sehr süfsem Geschmack (1 Stück im Mittel gleich 16 Gramm), 1855 analysirt von C. Vigelius.

b) italienische, grofse, sehr süfs von Geschmack (1 Stück im Mittel gleich 19 Gramm), 1855 analysirt von C. Vigelius.

	4		5	
	a	b	a	b
	1854	1855	1855	1855
Krümel- und Fruchtzucker . .	1,996	2,252	5,793	6,730
Freie Säure, ausgedrückt als Aepfelsäurehydrat	1,270	1,331	0,952	0,841
Eiweifsartige Substanzen . . .	0,475	0,426	0,785	0,832
Lösliche Pectinstoffe, Gummi, Farbstoff, suspendirte Fette, gebundene organische Säuren . .	2,313	5,851	3,646	4,105
Aschenbestandtheile	0,496	0,553	0,734	0,590
Summe der löslichen Substanzen	6,550	10,413	11,910	13,098
Kerne	4,190	3,329	3,540	3,124
Schalen und Cellulose . . .	0,509	1,020	1,990	0,972
Pectose			0,630	1,534
Aschenbestandtheile	(0,041)	(0,063)	(0,094)	(0,066)
Summe der unlöslichen Substanzen	4,699	4,349	6,160	5,630
Wasser	88,751	85,238	81,930	81,272
	100,000	100,000	100,000	100,000

6. Aprikosen.

a) Schöne, ziemlich grofse (eine Frucht gleich 47 Grm.), 1854 analysirt von Heinrich von Sicherer.

b) Ausgezeichnet zarte und wohlschmeckende, grofse (eine Frucht gleich 60 Grm),
1855 analysirt von Jacob März.

c) Kleine (eine Frucht gleich 33 Grm.),
1855 analysirt von Adolph Brüning.

7. Pfirsiche.

a) Grofse, holländische, ausgezeichnet zart und wohlschmeckend, 1854 analysirt von Dr. Neubauer.

b) Aehnliche Sorte, 1855 analysirt von E. Lenfsen.

	6			7	
	a 1854	b 1855	c 1855	a 1854	b 1855
Krümel- und Fruchtzucker	1,140	1,531	2,736	1,580	1,565
Freie Saure, ausgedrückt als Aepfelsäurehydrat	0,898	0,766	1,603	0,612	0,734
Eiweifsartige Substanzen	0,832	0,389	0,411	0,463	} 11,058
Lösliche Pectinstoffe, Gummi, Farbstoff, suspendirte Fette, gebundene organische Säuren	5,929	9,283	5,562	6,313	
Aschenbestandtheile	0,820	0,754	0,723	0,422	0,913
Summe der löslichen Substanzen	9,619	12,723	11,035	9,390	14,270
Kerne	4,300	3,216	3,415	4,629	6,764
Schalen und Cellulose	0,967	0,944	1,248 }	} 0,991	} 2,420
Pectose	0,148	1,002	0,750 }		
Aschenbestandtheile	(0,071)	(0,104)	(0,060)	(0,042)	(0,163)
Summe der unlöslichen Substanzen	5,415	5,266	5,413	5,620	9,184
Wasser	84,966	82,011	83,552	84,990	76,546
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

III. Kernobst.

1. Aepfel*).

a) *Grofse englische Reinette*,
1853 analysirt von Theod. Remy (1 Apfel = 205 Grm.),

*) Anmerkung folgt auf der nächsten Seite.

1854 analysirt von E. Lenfsen (1 Apfel = 138 Grm.),
1855 „ „ G. Bethe (1 Apfel = 209 Grm.).

Die 1854 und 1855 analysirten Früchte waren von demselben Baume.

b) *Weifser Tafelapfel*, gelbgrüner, saftiger, säuerlicher, sehr wohlschmeckender und haltbarer Winterapfel,
1854 analysirt von H. Dietze (1 Apfel = 141 Grm.).

c) *Borsdorfer*,
1853 analysirt von Theod. Remy (1 Apfel = 103,9 Grm.).

d) *Weifser Matapfel*,
1853 analysirt von Theod. Remy (1 Apfel = 104,6 Grm.).

e) *Englische Winter-Goldparmäne*,
1853 analysirt von Theod. Remy (1 Apfel = 134 Grm.).

	a			b	c	d	e
	1853	1854	1855	1854	1853	1853	1853
Krümel- u. Fruchtzucker	9,25	5,96	6,83	7,58	7,61	8,98	10,36
Freie Säure, ausgedrückt als Aepfelsäurehydrat . .	0,53	0,39	0,85	1,04	0,61	1,01	0,48
Eiweifsartige Substanzen	1,80 (Eiweifsartige Substanzen bis Aschenbestandtheile zusammen)	0,52	0,45	0,22	6,85 (Eiweifsartige Substanzen bis Aschenbestandtheile zusammen)	3,35	5,11
Lösliche Pectinstoffe, Gummi, Farbstoff, suspendirte Fette, gebundene organische Säuren .		7,61	6,47	2,72			
Aschenbestandtheile .		0,22	0,36	0,44			
Summe der löslichen Substanzen .	11,58	14,70	14,96	12,00	15,07	13,34	15,95
Kerne	—	0,07	1,95 (Kerne, Schalen und Cellulose zusammen)	0,38	—	—	—
Schalen und Cellulose	—	1,71		1,42	—	—	—
Pectose . . .	—	1,49	1,05	1,16	—	—	—
Aschenbestandtheile .	—	(0,06)	(0,03)	(0,03)	—	—	—
Summe der unlöslichen Substanzen	2,39	3,27	3,00	2,96	2,44	4,53	2,18
Wasser . . .	86,03	82,03	82,04	85,04	82,49	82,13	81,87
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

*) Eine Untersuchung von 18 verschiedenen, genau bestimmten Aepfelsorten habe ich bereits im Winter 1853 ausgeführt. Dieselbe wird demnächst veröffentlicht werden.

2. Birnen*).

Rothbirne, süfse, sehr empfehlenswerthe Wirthschaftsbirne,

1854 analysirt von E. Lenfsen (1 Birne = 57,8 Grm.),
1855 „ „ Ferd. Seelheim (1 Birne = 78,7 Grm.).

	1854	1855
Krümel- und Fruchtzucker	7,000	7,940
Freie Säure, ausgedrückt als Aepfelsäurehydrat .	0,074	Spur
Eiweifsartige Substanzen	0,260	0,237
Lösliche Pectinstoffe, Gummi, Farbstoff, suspendirte Fette, gebundene organische Säuren . . .	3,281	4,409
Aschenbestandtheile	0,285	0,284
Summe der löslichen Substanzen	10,900	12,870
Kerne	0,390	3,518
Schalen und Cellulose	3,420	
Pectose	1,340	0,605
Aschenbestandtheile	(0,050)	(0,049)
Summe der unlöslichen Substanzen	5,150	4,123
Wasser	83,950	83,007
	100,000	100,000

Nachdem ich nun die Analysen mitgetheilt habe, will ich versuchen, aus denselben einige Thatsachen zu erklären, die uns aus dem Gebrauche der Früchte bekannt sind, sowie eine kurze Characteristik der letzteren vom chemischen Gesichtspunkte aus zu geben, wobei sich manche nicht uninteressante Bemerkung wird anknüpfen lassen.

Als Vorbereitung hierzu mögen die folgenden vier Zusammenstellungen dienen, in welchen die *Mittelzahlen* der verschiedenen Analysen je einer Obstart aufgeführt sind.

*) Die Birnen sind in dieser Arbeit nur mangelhaft berücksichtigt, weil ich eine ausführliche Untersuchung der wichtigsten Sorten im nächsten Jahre vorzunehmen gedenke. Im Jahre 1856 war die Ernte zur Vornahme der projectirten Untersuchung leider nicht geeignet.

Wie weit verschiedene Varietäten einer und derselben Obstart von den Mittelzahlen abweichen, und welchen Einflufs auf die Zusammensetzung gute und schlechte Jahrgänge haben, ergiebt sich am besten aus der Vergleichung der Analysen selbst, soll aber unten bei der Characteristik der Obstarten kurz besprochen werden.

I.

Zusammenstellung nach dem Gehalte an Zucker (in Mittelzahlen):

Pfirsiche	1,57 pC.	Johannisbeeren	6,10 pC.
Aprikosen	1,80 „	Zwetschen	6,26 „
Pflaumen	2,12 „	Stachelbeeren	7,15 „
Reineclauden	3,12 „	Rothbirnen	7,45 „
Mirabellen	3,58 „	Aepfel	8,37 „
Himbeeren	4,00 „	Sauerkirschen	8,77 „
Brombeeren	4,44 „	Maulbeeren	9,19 „
Erdbeeren	5,73 „	Süfskirschen	10,79 „
Heidelbeeren	5,78 „	Trauben	14,93 „

II.

Zusammenstellung nach dem Gehalte an freier Säure, ausgedrückt als Aepfelsäurehydrat (in Mittelzahlen):

Rothbirnen	0,07 pC.	Brombeeren	1,19 pC.
Mirabellen	0,58 „	Sauerkirschen	1,28 „
Süfskirschen	0,62 „	Pflaumen	1,30 „
Pfirsiche	0,67 „	Heidelbeeren	1,34 „
Trauben	0,74 „	Erdbeeren	1,31 „
Aepfel	0,75 „	Stachelbeeren	1,45 „
Zwetschen	0,89 „	Himbeeren	1,48 „
Reineclauden	0,91 „	Maulbeeren	1,86 „
Aprikosen	1,09 „	Johannisbeeren	2,04 „

III.

Zusammenstellung nach dem Verhältnisse zwischen Säure, Zucker, Pectin und Gummi u. s. w. (in Mittelzahlen):

	Säuren	Zucker	Pectin, Gummi u. s. w.
Pflaumen	1	1,63	3,14
Aprikosen	1	1,65	6,35
Pfirsiche	1	2,34	11,94
Himbeeren	1	2,70	0,96
Johannisbeeren	1	3,00	0,07

	Säuren	Zucker	Pectin, Gummi u. s. w.
Reineclauden	1	3,43	11,83
Brombeeren	1	3,73	1,21
Heidelbeeren	1	4,31	0,41
Erdbeeren	1	4,37	0,08
Stachelbeeren	1	4,93	0,76
Maulbeeren	1	4,94	1,10
Mirabellen	1	6,20	9,92
Sauerkirschen	1	6,85	1,43
Zwetschen	1	7,03	4,35
Aepfel	1	11,16	5,60
Süfskirschen	1	17,29	2,76
Trauben	1	20,18	2,03
Rothbirnen	1	94,60	44,40.

IV.

Zusammenstellung nach dem Verhältnisse zwischen Wasser, löslichen Stoffen und unlöslichen Substanzen (in Mittelzahlen):

	Wasser	lösliche Stoffe	unlösliche Stoffe
Himbeeren	100	9,12	6,88
Brombeeren	100	9,26	6,46
Erdbeeren	100	9,39	5,15
Pflaumen	100	9,74	0,87
Johannisbeeren	100	11,00	6,62
Heidelbeeren	100	12,05	16,91
Stachelbeeren	100	12,18	3,57
Mirabellen	100	13,04	1,53
Aprikosen	100	13,31	2,07
Rothbirnen	100	14,25	5,54
Pfirsiche	100	14,64	2,10
Zwetschen	100	15,32	3,15
Sauerkirschen	100	16,48	1,31
Maulbeeren	100	16,57	1,47
Aepfel	100	16,89	3,61
Reineclauden	100	18,52	1,22
Kirschen	100	18,61	1,53
Trauben	100	22,81	5,81.

Folgende allgemeine Schlüsse scheinen sich mir nun aus den Thatsachen ungezwungen zu ergeben :

1) Die eiweifsartigen Stoffe (die Proteïnsubstanzen), somit die, welche bei der Ernährung zur Bildung der Organe des Körpers dienen, treten bei allen Obstarten zurück; so

sind z. B., um 9,11 Theile frisches Eiweifs, enthaltend 1 Th. wasserfreies Albumin, in Betreff seiner Wirkung als blutbildendes Nahrungsmittel zu ersetzen, erforderlich :

110	Theile	Kirschen	213	Theile	Johannisbeeren
124	„	Zwetschen	227	„	Reineclauden
138	„	Trauben	247	„	Stachelbeeren
171	„	Himbeeren	252	„	Aepfel
194	„	Erdbeeren	400	„	Birnen (Rothbirnen).

Somit läfst sich eine Ernährung *durch Obst allein* nicht wohl denken; sie würde eine sehr grofse Quantität erfordern, z. B. statt eines Eies, welches etwa 45 Grm. wiegt und 5 Grm. Proteïnsubstanzen enthält :

550	Grm.	Kirschen
690	„	Trauben
970	„	Erdbeeren
1260	„	Aepfel
2000	„	Rothbirnen (also 4 Pfund)

und nebenbei dem Körper ein grofses Uebermafs stickstofffreier Nahrungsstoffe bieten.

2. Es haben somit die Obstarten in Betreff ihres Nahrungswerthes mehr den Character der Respirationsmittel.

In dieser Hinsicht wird 1 Pfund Stärkemehl, somit etwa 5,5 Pfund Kartoffeln, ersetzt durch

5,4	Pfund	Trauben	7,8	Pfund	Zwetschen
6,5	„	Reineclauden	9,4	„	Stachelbeeren
6,7	„	Kirschen	10,8	„	Johannisbeeren
6,7	„	Aepfel	12,3	„	Erdbeeren
7,8	„	Rothbirnen	12,9	„	Himbeeren.

Da nun das Pfund Kartoffeln bei Mittelernten etwa ein Kreuzer kostet, so ersieht man, dafs das Obst wohl nur höchst selten im Preise sich billig genug stellt, um als Respirationsmittel mit den Kartoffeln im Hinblick auf den Preis irgend den Vergleich aushalten zu können.

3. Es erscheinen die Obstarten sonach als Naturerzeugnisse, welche dem Menschen mehr zur Erquickung und Labe, und wohl auch in vielen Fällen zur Erhaltung der Gesund-

heit dienen, denn als solche, welche, wie Fleisch, Hülsenfrüchte, Cerealien, Kartoffeln u. s. w. die eigentliche Ernährung vermitteln. Wir fragen daher bei dem Obste vor Allem auch nach dem Wohlgeschmacke, und schätzen und bezahlen es mehr nach diesem, als nach seinem Nahrungswerthe.

Die Ableitung des Wohlgeschmackes aus der Zusammensetzung wird nun, bei dem so wechselnden Geschmacke der Menschen, immer eine mifsliche Aufgabe für den Chemiker sein. Aber bei näherem Eingehen in die Sache wird sich finden, dafs auch hier gewisse allgemeine Normen aufgestellt werden können.

Meines Dafürhaltens ist der Wohlgeschmack hauptsächlich von folgenden Umständen bedingt:

a. Von dem Verhältnifs zwischen Säure, Zucker und Gummi, Pectin u. s. w. Indem die letzteren Stoffe die Säure einhüllen, lassen sie selbst ein ungünstiges Verhältnifs zwischen Säure und Zucker im Geschmack nicht erkennen.

b. Von der Anwesenheit und Feinheit des Aromas.

c. Von dem Verhältnisse zwischen löslichen Stoffen, unlöslichen Substanzen und Wasser. — Von diesem Verhältnisse ist namentlich das angenehme Gefühl abhängig, welches man beim Essen des Obstes im Munde empfindet; so zerfliefst der Pfirsich, die Reineclaude oder die Maulbeere fast im Mund, weil diese Früchte relativ arm sind an Cellulose und Pectose, während die daran reiche Heidelbeere ein entgegengesetztes Verhalten zeigt. — Je gröfser der Gehalt an löslichen und je geringer der Gehalt an unlöslichen Stoffen, um so höher schätzt man durchschnittlich das Obst.

4. Durch die Cultur eines Obstes nimmt der Zuckergehalt zu, der Gehalt an freier Säure, sowie an unlöslichen

Substanzen ab, wie man diefs z. B. beim Vergleichen der Waldhimbeere mit der Gartenhimbeere aufs Deutlichste erkennt.

5. Ein und dasselbe Obst in verschieden guten Jahrgängen untersucht, zeigt in den guten höheren Zuckergehalt, ein günstigeres Verhältnifs zwischen freier Säure und Zucker, einen gröfseren Gehalt an Saftbestandtheilen und einen geringeren an unlöslichen Substanzen.

6. Im Beerenobst findet sich durchschnittlich eine gröfsere Menge freier Säure, als im Steinobst und Kernobst, — und der saure Geschmack tritt noch um so entschiedener hervor, weil in dem Beerenobst die Menge des Gummi's und Pectins eine relativ sehr geringe ist.

Wenden wir uns nun wieder zu den einzelnen Obstarten, so finden wir das eben im Allgemeinen Ausgesprochene im Einzelnen bestätigt.

Die *Stachelbeeren* haben für unseren Geschmack ein ziemlich richtiges Verhältnifs zwischen Säure und Zucker, es ist in den süfseren Sorten wie 1 : 6, in den minder süfsen etwa wie 1 : 4. In besseren Jahren enthält eine und diedieselbe Sorte bei fast gleichem Gehalt an freier Säure 1 bis 2 pC. Zucker mehr, als in schlechten. Die gelben Stachelbeeren sind an löslichen Pectinstoffen u. s. w. weit reicher, als die rothen.

Der verhältnifsmäfsige Reichthum der Stachelbeeren an Zucker, 6 bis 8 pC. läfst sie zur Bereitung von Wein geeignet erscheinen. Setzt man zu 3 Pfund Saft 1 Pfund Wasser und 1¼ Pfund Zucker, eine Vorschrift, welche hier zu Lande gerne angewandt wird und einen recht guten Wein liefert, so entsteht eine Mischung, welche im Ganzen etwa folgende Verhältnisse hat :

100 Wasser
38 Zucker
1 Säure.

Es erklärt sich somit leicht, dafs der daraus erhaltene Wein nicht allein sehr alkoholreich wird, sondern auch noch süfs bleibt.

Zum Beweis führe ich nachstehend die Resultate an, welche ich bei der Analyse solchen Stachelbeerweins erhielt, der 2 Jahre alt war. Es ergaben sich folgende Verhältnisse:

Alkohol	10,61	pC.
Freie Säure, ausgedrückt als Aepfelsäurehydrat	1,06	»
Zucker	10,13	»
Wasser u. s. w.	78,20	»
	100,00	»

Setzt man zu 1 Pfund Saft 2 Pfund Wasser und 1 Pfund Zucker, welche Vorschrift auch vielfach empfohlen wird, so zeigt die Mischung folgende Verhältnisse:

100,0 Wasser
36,7 Zucker
0,5 Säure

und liefert einen eben so starken und süfsen Wein, der sich somit nur durch geringeren Säuregehalt und weniger Aroma von dem oben angeführten unterscheidet.

Die *Johannisbeeren* sind den meisten Menschen zu sauer, ihr Saft greift die Zähne an, wir geniefsen sie am liebsten mit Zucker. Ein Blick auf die Analyse zeigt, dafs daran nicht allein der bedeutende Gehalt an freier Säure, welcher bei den rothen durchschnittlich 2, bei den weifsen etwa 2,3 pC. beträgt, sondern namentlich auch das Verhältnifs zwischen dieser und dem Zucker, welches bei den rothen wie 1 : 2,8, bei den weifsen wie 1 : 3 gefunden wurde, Schuld ist, zumal die freie Säure durch Pectinsäure u. s. w. nur wenig verhüllt wird.

Die in guten Jahren gereiften Johannisbeeren einer und derselben Sorte zeigen einen etwa 1 pC. höheren Zuckergehalt, als die weniger günstiger Jahre, bei fast gleichem oder etwas geringerem Gehalt an freier Säure; so unbedeutend diefs scheint, so ist es doch von wesentlichem Einflufs

auf den Geschmack durch das veränderte Verhältnifs beider Substanzen, welches z. B. bei den rothen Beeren von 1854 1 : 2,08, bei denen von 1855 dagegen 1 : 3,5 ist.

Versüfst mit Zucker erfreuen uns die Johannisbeeren durch ihre reine und angenehme Säure.

Bei der Bereitung von Johannisbeerwein liefert eine Mischung von 1 Pfund Saft, 2 Pfund Wasser und 1 Pfund Zucker ein sehr gutes Resultat. Es entspricht dieselbe folgenden Verhältnissen :

100,0 Wasser
36,0 Zucker
0,8 Säure.

So bereiteter Johannisbeerwein, welcher 2 Jahre alt war, lieferte mir bei der Analyse :

Alkohol	10,01
Freie Säure, ausgedrückt als Aepfelsäurehydrat	0,79
Zucker	11,94
Wasser u. s. w.	77,26
	100,00.

Bei der *Erdbeere* schätzen wir zumeist ihr Aroma. Die ziemlich bedeutende Menge freier Säure, das ungünstige Verhältnifs zwischen dieser und dem Zucker (1 : 2,6) und die geringe Menge an säureeinhüllenden Substanzen veranlassen, dafs wir die Walderdbeeren am liebsten mit Zucker geniefsen.

In guten Jahren steigt nicht nur der Zucker, sondern es nimmt auch die Säure ab; so zeigten die im Jahre 1854 untersuchten Beeren das Verhältnifs 1 : 2, die des besseren Obstjahres 1855 das 1 : 3,4. Die Ananas-Erdbeeren sind weit reicher an Zucker und ärmer an Säure, als die Walderdbeeren, sie zeigen das Verhältnifs 1 : 6,7 und lassen sich daher sehr wohl ohne Zucker geniefsen.

Bei den *Himbeeren* ist es auch vorzugsweise das Aroma, welchem sie ihre Annehmlichkeit verdanken; die bedeutende Menge freier Säure und das Verhältnifs zwischen Säure und Zucker (bei den Waldhimbeeren 1 : 1,8) veranlassen, dafs

man dieselben meist mit Zuckerzusatz, als Himbeersaft, Himbeergelée u. s. w., verwendet.

Durch die Cultur steigert sich der Zuckergehalt und vermindert sich der Säuregehalt bedeutend, wie diefs das Verhältnifs in den Gartenhimbeeren 1 : 3,5 zur Genüge erkennen läfst.

Die *Brombeeren* und *Heidelbeeren* zeigen im Zustande völliger Reife kein sehr ungünstiges Verhältnifs zwischen Zucker und Säure, nämlich etwa 1 : 4; da sie aber sehr arm an Aroma und von etwas adstringirendem Geschmacke sind, so gelten sie nicht als feines Obst. Der Gerbsäuregehalt der Heidelbeèren verleiht denselben eine gewisse arzneiliche Wirkung, und die nicht unbedeutende Menge Zucker und der relativ hohe Gehalt an eiweifsartigen Stoffen giebt den Heidelbeeren bei ihrem massenhaften Vorkommen als Nahrungsmittel einen gewissen Werth. Kein Obst enthält eine so grofse Menge unlöslicher Stoffe (Kerne, Schalen und Cellulose) als die Heidelbeere, daher das substantiöse Gefühl beim Kauen derselben.

Einen rechten Gegensatz zu den Heidelbeeren bieten in dieser Hinsicht die *Maulbeeren* dar, welche fast nur aus Saft bestehen. Obgleich die Menge der darin enthaltenen Säure fast 2 pC. beträgt, so ist doch bei dem bedeutenden Zuckergehalte derselben das Verhältnifs zwischen beiden Bestandtheilen (1 : 5) ein so günstiges, dafs uns die kühlende säuerlich-süfse Frucht wohl behagt.

Die *Trauben* überflügeln alle anderen Obstarten durch ihren bedeutenden Zuckergehalt, der selten unter 12 pC. sinkt, zuweilen aber bis 26 pC. steigt (so bei Auslesetrauben aus dem Steinberg 1846), und durch ihr günstiges Verhältnifs zwischen Säure und Zucker, welches in guten Jahren und bei guten Sorten 1 : 29 beträgt, in mittleren Jahren und bei leichteren Traubensorten dagegen sich etwa wie 1 : 16 stellt.

Gestaltet sich das Verhältnifs zwischen Säure und Zucker ungünstiger, wird es z. B. 1 : 10, so sind die Trauben unreif und schmecken sauer. Es kann diefs auffallend erscheinen, weil andere Früchte bei gleichem Verhältnisse uns noch ganz süfs erscheinen. Ich finde eine Erklärung für die unbestreitbare Thatsache darin, dafs bei unreifen Trauben die Schalen immer noch sehr dick sind und einen ganz sauren Saft enthalten, welcher sich beim Genufs dann vorwaltend geltend macht. Es schmeckt uns daher der Most solcher Trauben weit süfser, als die Trauben selbst. — Das Aroma der Weinbeeren, obgleich nicht stark hervortretend, trägt doch wesentlich zu ihrem Wohlgeschmacke bei.

Der bedeutende Zuckergehalt derselben und der Umstand, dafs ihre Säure grofsentheils herrührt von saurem weinsteinsaurem Kali, welches sich aus dem Weine fast ganz niederschlägt, machen die Trauben zu einem zur Weinbereitung unübertrefflichen Obste, zumal die bei ihrer Gährung entstehenden Aetherarten alle anderen an Feinheit übertreffen.

Um Traubenmoste mit den künstlichen Mischungen zu Stachelbeer- und Johannisbeerwein vergleichen zu können, theile ich im Folgenden die Zusammensetzung einiger Moste in gleicher Darstellungsweise (d. h. auf 100 Wasser bezogen und die freie Säure ausgedrückt als Aepfelsäurehydrat) mit :

	Wasser		Säure		Zucker
Oesterreicher vom Geisberg zu Wiesbaden 1847	100	:	1,27	:	15,5
Dieselben 1848	100	:	0,76	:	18,3
Riefsling vom Johannisberg 1850 . .	100	:	0,85	:	26,5.

Man ersieht daraus, dafs Traubenmoste selbst in den besten Jahren, wenigstens am Rhein, lange nicht so viel Zucker enthalten, als die künstlichen Mischungen, aus denen wir Johannisbeer- oder Stachelbeerwein bereiten.

Ehe ich die Trauben verlasse, will ich noch darauf aufmerksam machen, dafs das Verhältnifs zwischen Säure und

Zucker im Moste einer und derselben Sorte besser als jedes andere Kennzeichen die Jahrgänge characterisirt; so zeigten die Oesterreicher Trauben in dem ganz schlechten Jahr 1847 das Verhältnifs :

1 : 12,

im besseren Jahre 1854 :

1 : 16,

im guten Jahre 1848 :

1 : 24.

Wenn es gestattet wäre, aus dem einen 1855 angestellten Versuche einen Schlufs zu ziehen, so würde sich daraus ergeben, dafs bei dem Uebergang reifer Trauben in edelfaule, Säure und Wasser abnehmen, während die Menge des Zuckers wächst.

Die *Kirschen* sind hauptsächlich wegen ihrer Süfse beliebt. Mangel an Aroma läfst die Süfskirschen weniger als ein fein schmeckendes Obst erscheinen. Ihr bedeutender Zuckergehalt macht, dafs sich die Kirschen, frisch wie getrocknet, zum Kochen und namentlich auch zum Einmachen, so wie zur Darstellung von Branntwein eignen. Die Sauerkirschen erfreuen uns durch ihre reine angenehme Säure bei immer noch recht günstigem Verhältnisse derselben zum Zucker (1 : 6,8).

Bei den *Mirabellen* und *Reineclauden*, namentlich aber bei den letzteren, treten die einhüllenden Stoffe, vornehmlich Gummi, welches ja öfters aus den Früchten ausschwitzt, in sehr bedeutendem Grade hervor. Indem dasselbe die Säure einhüllt, läfst es das minder günstige Verhältnifs zwischen Säure und Zucker, welches bei den Reineclauden selbst in guten Jahren und bei sehr wohlschmeckenden Früchten nur 1 : 4 beträgt, beim Genufs der frischen Früchte ganz vergessen, zumal uns ihr Aroma sehr zusagt. — In Folge ihres gröfseren Zucker- und geringeren Säuregehaltes eignen sich die Mirabellen weit besser zum Kochen und zum Trocknen,

als die Reineclauden, welche eines viel bedeutenderen Zuckerzusatzes bedürfen, um gekocht angenehm zu schmecken.

Die *Pflaumen* zeigen bei bedeutendem Säuregehalt einen nur kleinen Gehalt an Zucker. Das ungünstige Verhältnifs zwischen beiden (1 : 1,6 bis 1 : 1,7) wird bei weniger guten Sorten durch eine relativ geringe Menge Gummi u. s. w. so mangelhaft verdeckt, dafs solche nicht besonders gesund sind, uns auch sehr sauer und minder angenehm erscheinen. Bei den wohlschmeckenderen Pflaumensorten finden wir die Menge des Gummis u. s. w. mehr als doppelt so grofs, auch tritt in diesen ein angenehmes Aroma, wenn auch nicht in besonders hohem Grade auf.

Die *Zwetschen* unterscheiden sich von den Pflaumen durch einen etwa drei Mal so grofsen Gehalt an Zucker und einen $\frac{2}{3}$ so grofsen an freier Säure aufs Wesentlichste. Das Verhältnifs der Säure zum Zucker ist somit ein weit günstigeres (1 : 6 bis 1 : 8). Und da auch die Menge der säureeinhüllenden Stoffe etwa 4 pC. beträgt, so schmecken die Zwetschen süfs und eignen sich besonders auch zum Kochen und Trocknen, zu welchen Zwecken die Pflaumen weit weniger geeignet sind.

Die *Aprikosen* und *Pfirsiche* bestehen fast nur aus Saft; die Menge der unlöslichen Bestandtheile beträgt, wenn man von den Steinen absieht, in der That nur 1 bis 2 pC. — Die Früchte erfreuen uns wie durch diese ihre saftige Beschaffenheit, so durch ihr kräftiges, feines Aroma und ihr zartes Fleisch. Das Verhältnifs zwischen Säure und Zucker ist zwar an und für sich ungünstig, auch die Menge des letzteren gering, aber es wird diefs durch die bedeutenden Mengen einhüllender Substanzen (6 bis 9 pC.) so trefflich verdeckt, dafs die freie Säure, deren absolute Menge ohnehin nicht grofs ist, den Wohlgeschmack nur erhöht.

Bei dem *Kernobst* tritt zunächst eine vermehrte Menge

der Cellulose und der Pectinkörper, und zwar sowohl der unlöslichen als der löslichen hervor. Eine Folge davon ist die härtere Beschaffenheit des Fleisches, wie auch die gallertartige der gekochten Früchte. Die so bedeutenden Unterschiede zwischen den verschiedenen Sorten der Aepfel und Birnen erklären sich sowohl aus den sehr wechselnden Verhältnissen zwischen Säure, Zucker und Pectin, als auch aus dem bald mehr bald weniger hervortretenden Aroma von gröfserer oder geringerer Feinheit und aus der bald härteren, bald weicheren Beschaffenheit des Fleisches. — Im Durchschnitt sind die Birnen bei etwa gleichem Gehalt an Zucker weit ärmer an Säure als die Aepfel, dagegen etwas reicher an unlöslichen Substanzen. — Von den Aepfeln unterscheiden sich die Sorten, welche man zum Tafelobste zählt, auf den ersten Blick von den Wirthschaftsäpfeln; denn während bei jenen die freie Säure ½ pC. nicht leicht übersteigt, sinkt sie bei diesen nicht unter 1 pC., so dafs sich für die Tafeläpfel das Verhältnifs zwischen Säure und Zucker etwa wie 1 : 12 bis 1 : 22, bei den Wirthschaftsäpfeln aber nur wie 1 : 7 bis 1 : 9 ergiebt. — Ich werde bei den später folgenden Abhandlungen über die verschiedenen Aepfel- und Birnsorten Gelegenheit haben, auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

Ueber entfärbende Kohle und ihr Vermögen, einige Gase zu absorbiren;

von *J. Stenhouse.*

Die eigenthümliche Wirkung der Holzkohle, riechende und färbende Beimischungen aus Lösungen zu entfernen, wurde zuerst von Lowitz gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts wahrgenommen. 1811 fand Figuier, dafs

thierische Kohle oder Knochenkohle ein unvergleichlich wirksameres Entfärbungsmittel als die Holzkohle ist. Diese Entdeckung wurde durch zahlreiche andere Beobachter bestätigt und bald bei der Zuckerraffinerie angewendet, in welcher seitdem die Knochenkohle eins der wichtigsten Betriebsmaterialien abgegeben hat.

Die Art und Weise, wie die Kohle als Entfärbungsmittel wirkt, blieb indessen ziemlich dunkel bis zu 1822, zu welcher Zeit drei Preisschriften über diesen Gegenstand durch Bussy, Payen und Desfosses veröffentlicht wurden. Bussy's Abhandlung war namentlich schätzbar und verbreitete viel Licht über diesen Gegenstand; Payen's und Desfosses' Arbeiten, obgleich weniger systematisch und practisch gehalten als die von Bussy, stimmten doch in den allgemeinen Schlufsfolgerungen mit der letzteren überein. Die Schlufsfolgerungen gingen in der Hauptsache dahin, dafs das Entfärbungsvermögen der Kohle, obgleich dieser Substanz wesentlich zukommend, doch ganz von der physikalischen Beschaffenheit derselben bedingt ist, namentlich von der Porosität und dem fein zertheilten Zustand. So zeigt Kohle, welche so stark erhitzt wurde, dafs sie durch ein beginnendes Zusammensintern hart und glänzend wurde, kaum eine Spur Entfärbungsvermögen. Andererseits giebt Kohle, wie z. B. Knochenkohle, welche viele erdige und salzige Substanzen (phosphorsauren Kalk u. a.) enthält, die ihre Theilchen vor der Vereinigung durch Zusammensintern schützen, eine nicht glänzende Kohle, welche ein sehr grofses Entfärbungsvermögen besitzt. Bussy fand auch, dafs der bezüglich des Entfärbungsvermögens früher zwischen vegetabilischer und thierischer Kohle gemachte Unterschied unrichtig ist, und dafs man für jede dieser beiden Kohlenarten dichte und glänzende Kohle von poröser und nicht glänzender zu unterscheiden hat.

Bis in die neuere Zeit sind nur zwei Arten entfärbender Kohle in der Industrie angewendet worden. Erstens Beinschwarz oder Knochenkohle, erhalten durch Glühen von Knochen in verschlossenen Cylindern bis alle darin enthaltene organische Substanz verkohlt ist. Diese Kohleart ist unter allen entfärbenden Kohlen die am häufigsten gebrauchte, und sie ausschliefslich findet Anwendung in der Zuckerraffinerie und zum Entfärben ähnlicher neutraler Lösungen. Gewöhnlich enthält sie nur wenig mehr als 10 pC. Kohlenstoff, und etwa 90 pC. phosphorsauren und kohlensauren Kalk. Die zweite Art entfärbender Kohle ist die sogenannte gereinigte Thierkohle, welche durch Digeriren der Knochenkohle in Salzsäure und Auswaschen mit Wasser bis zur Entfernung der Kalksalze bereitet wird. Gereinigte Thierkohle, wenn sie mit Sorgfalt dargestellt wurde, kann als fast reine Kohle betrachtet werden; sie ist mattglänzend und aufserordentlich porös, wofern sie nach der Reinigung bei einer 100° C. nur wenig übersteigenden Temperatur getrocknet wurde. Sie entfärbt neutrale und saure Lösungen sehr gut; aber wenn sie bis zum Rothglühen erhitzt wurde, ist sie dichter geworden und hat sie ihr Entfärbungsvermögen fast vollständig verloren. Ein anderes Verfahren zur Darstellung gereinigter Thierkohle besteht darin, Blut oder die fleischigen Theile von Thieren mit Potasche innig zu mischen, die Mischung in verschlossenen Gefäfsen zu glühen, das Alkalisalz dann mit reinem Wasser auszuwaschen und die letzten Spuren von Kali- und Kalksalzen durch Digeriren mit Salzsäure zu entfernen. Die in dieser Weise erhaltene gereinigte Thierkohle ist selbst noch wirksamer als die aus Knochenkohle dargestellte.

So war der Stand der Kenntnisse in Beziehung auf entfärbende Kohle bis vor etwa 18 Monaten, wo ich zuerst mich mit diesem Gegenstand zu beschäftigen anfing.

Da die gereinigte Thierkohle sehr theuer ist (das Pfund kostet in England etwa 2 Schilling), versuchte ich, ein wohlfeileres Präparat derselben zu substituiren, welches auch für saure Flüssigkeiten Anwendung finden könne. Ich erreichte diesen Zweck durch Verbindung gewöhnlicher vegetabilischer Kohle mit Thonerde. Folgendes ist das hierbei eingehaltene Verfahren.

54 Theile käuflicher schwefelsaurer Thonerde, welche dargestellt wird durch Digeriren der reinsten Arten von Pfeifenthon mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure und gewöhnlich ungefähr 14 pC. Thonerde enthält, wurden in Wasser gelöst und mit 92¼ Theilen fein gepulverter gewöhnlicher Holzkohle digerirt. Nachdem die Holzkohle mit der Lösung der schwefelsauren Thonerde ganz gesättigt war, wurde die Masse zur Trockne abgedampft und dann in verschlossenen hessischen Tiegeln oder grofsen Muffeln zum Rothglühen erhitzt, bis alles Wasser und die Säure ausgetrieben waren. Auf diese Art wurde eine entfärbende Kohle erhalten, welche, obgleich sie ganz schwarz aussah, durch und durch mit wasserfreier Thonerde imprägnirt war. Bei der Anwendung von schwefelsaurer Thonerde und Holzkohle in den obigen Verhältnissen wurde eine entfärbende Kohle erhalten, welche ziemlich genau 7½ pC. Thonerde enthielt, und dieser Gehalt an Thonerde ist es, nach verschiedenen von mir angestellten Versuchen, bei welchem die Kohle am wirksamsten ist und welcher gerade nöthig zu sein scheint, um alle Zellen der Kohle zu überkleiden. Denn bei Vermehrung des Thonerdegehalts über 7½ pC. nahm das Entfärbungsvermögen der Kohle nicht mehr zu, und bei Verminderung des Thonerdegehalts unter jenen Betrag nahm auch das Entfärbungsvermögen ab. Nach dem Glühen in der angegebenen Weise und nochmaligem sorgfältigem Zerkleinern ist die thonerdehaltige Kohle zum Gebrauche fertig. — Wohl-

feiler läfst sich die thonerdehaltige Kohle darstellen, wenn man, anstatt feste schwefelsaure Thonerde zur Bereitung einer Lösung dieses Salzes von bekanntem Gehalt anzuwenden, die durch Digeriren von geglühtem Pfeifenthon in ziemlich concentrirter Schwefelsäure erhaltene Flüssigkeit geradezu nimmt, und zwar in einem solchen Verhältnifs zur Kohle, dafs diese mit 7½ pC. Thonerde imprägnirt wird. Bei der Darstellung der schwefelsauren Thonerde kommt es hauptsächlich darauf an, dafs ein von Eisen und Kalk möglichst freier Thon genommen werde, obgleich die Gegenwart einer Spur Eisen nicht von erheblichem Einflusse ist; ein an Kalk ziemlich reicher Thon kann auch noch dadurch verwendbar gemacht werden, dafs man zuerst den Kalk durch Digeriren mit Salzsäure auszieht. Die Kohle, welche jetzt in grofser Menge bei der Darstellung von Holzessigsäure durch trockene Destillation von Sägespänen nach Halliday's patentirtem Verfahren erhalten wird und sonst ein fast nutzloses Nebenproduct ist, eignet sich sehr gut zu der Darstellung der thonerdehaltigen Kohle.

Die thonerdehaltige Kohle kann zur Entfärbung aller sauren Flüssigkeiten dienen, ausgenommen derjenigen, welche viel freie Schwefelsäure enthalten; denn nach dem Erhitzen bis zum Rothglühen wird die Thonerde so dicht, dafs sie sich, aufser in ziemlich concentrirter Schwefelsäure, nicht mehr löst. Thonerdehaltige Kohle entfärbt die Lösungen von Weinsäure und von Citronensäure eben so gut, als Knochenkohle oder gewaschene Thierkohle (mit Salzsäure behandelte Knochenkohle), während sie viel wohlfeiler ist als die letztere und nicht so viel unorganische Substanzen in die Weinsäurelösung bringt, die dann in den Mutterlaugen bleiben. Der Preis, zu welchem man thonerdehaltige Kohle darstellen kann, übersteigt den der Knochenkohle nicht. Die einzigen Punkte, welche bei der Anwendung der thonerdehaltigen Kohle be-

achtet werden müssen, sind, dafs sie als sehr feines Pulver genommen werde und dafs sie mit der Lösung, die entfärbt werden soll, während einiger Minuten bis zum Kochen der letzteren erhitzt werde.

Ich habe zu wiederholten Malen Lösungen von roher Weinsäure und roher Citronensäure mittelst thonerdehaltiger Kohle entfärbt, und stets gefunden, dafs das Entfärbungsvermögen derselben eben so grofs ist wie das der sonst von den Fabrikanten gewöhnlich angewendeten gewaschenen Thierkohle. Ich fand auch, dafs die thonerdehaltige Kohle eine in der That nur sehr geringe Menge unorganischer Substanzen in die Flüssigkeit bringt, im Vergleich zu der bei Anwendung von gewaschener Thierkohle oder von Knochenkohle in dieselbe kommenden. Diefs geht aus folgenden Versuchen in bestimmterer Weise hervor, wo gleiche Mengen roher Weinsäure mit denselben Mengen Knochenkohle, gewaschener Thierkohle und thonerdehaltiger Kohle entfärbt wurden, und wo die Flüssigkeiten dann, zur Trockne eingedampft und nach dem Glühen, an feuerbeständigem Rückstand hinterliefsen

bei Anwendung	von	thonerdehaltiger Kohle	0,32	pC.
„	„	„ Beinschwarz	7,58	„
„	„	„ gewaschener Thierkohle	3,84	„

Es geht hieraus hervor, dafs thonerdehaltige Kohle sich ganz vorzüglich zur Entfärbung von roher Weinsäure und Citronensäure eignet, da sie an diese nur so geringe Mengen unorganischer Substanz abgiebt. Ohne Zweifel beruht es auf der Anwendung der gewaschenen Thierkohle und selbst manchmal der Knochenkohle, dafs die Weinsäurefabrikanten die Mutterlaugen wegen der grofsen Menge darin enthaltener unorganischer Salze nicht mehr weiter verarbeiten können.

Künstliche Knochenkohle kann auch dargestellt werden, indem man gepulverte Holzkohle mit einer Lösung von basisch-phosphorsaurem Kalk in Salzsäure tränkt, so dafs in

die Kohle 7½ pC. dieses Salzes kommen, während in der gewöhnlichen Knochenkohle 80 pC. desselben enthalten sind. Diese künstliche Knochenkohle wird ganz in ähnlicher Weise bereitet, wie das in dem Vorstehenden beschriebene Surrogat, indem man auch wieder die Salzsäure und das Wasser durch Glühen in geschlossenen Gefäfsen austreibt. Sie entfärbt sehr gut, kann aber nur in neutralen Flüssigkeiten angewendet werden. Es ist klar, dafs sowohl die thonerdehaltige als auch die mit phosphorsaurem Kalk beladene Kohle, die hier beschrieben wurden, gleichsam nur gebeizte Kohlen sind, die lediglich durch die darin enthaltenen Basen oder Beizmittel entfärbende Wirkung ausüben.

Aufser der thonerdehaltigen Kohle habe ich noch ein weiteres Surrogat für gereinigte Thierkohle dargestellt, aus Kalkhydrat und einer Mischung von Pech und Theer. Folgendes ist das hierfür angewendete Verfahren. Ich nehme 1 Pfund Pech und erhitze es in einem eisernen Gefäfse bis zum Schmelzen. Ich setze dann 2 Pfund flüssigen Theer zu, und mische die Flüssigkeiten. 7 Pfund fein gepulvertes Kalkhydrat werden dann in die Mischung eingerührt, welche nun dick und teigig wird. Die Masse wird nun bis zum Rösten erhitzt, unter stetem Umrühren, bis sie zu einem feinen Pulver geworden und die verbrennliche Substanz mit dem Kalk innigst verbunden ist. Das auf diese Art erhaltene dunkelbraune Pulver wird dann in gewöhnlichen zugedeckten Tiegeln oder eisernen Retorten geglüht, bis gänzliche Verkohlung eingetreten ist. Die erkaltete Masse wird mit verdünnter Salzsäure behandelt und auf einem Filter durch Auswaschen mit destillirtem Wasser von allem Löslichen befreit. So wird eine äufserst poröse, sehr leichte, fast nur aus Kohlenstoff bestehende Kohle erhalten, die mitunter, z. B. für die Entfärbung von Campecheholz- und ähnlichen Lösungen, sich viermal so wirksam zeigt, als die sorgfältigst bereitete —

reinigte Thierkohle. Auch entfärbt sie unreine Gallussäurelösungen sehr gut. Zur Bereitung dieser Art Kohle läfst sich übrigens weit schwächere Salzsäure anwenden, als man zur Beseitigung des phosphorsauren Kalks aus Knochenkohle nehmen mufs. An der Stelle des Kalkhydrats läfst sich auch fein gepulverter Aetzkalk oder geglühte Magnesia oder Magnesia alba anwenden, aber Kreide giebt, selbst wenn fein gepulvert angewendet, ein schlechtes Resultat. An der Stelle von Pech und Theer läfst sich auch Mehl, Harze, Asphalt o. a. anwenden. Wird Mehl oder Harz mit kohlensaurem Kali innig gemischt und die Masse in geschlossenen Gefäfsen geglüht, so erhält man eine sehr gut entfärbende Kohle; aber zu meiner Ueberraschung fand ich, dafs kohlensaures Natron nicht ein eben so günstiges Resultat ergiebt.

Was Bussy und Payen zuerst beobachteten, fand auch ich, dafs jede Art von entfärbender Kohle auf besondere Flüssigkeiten vorzugsweise wirkt. So entfärbt z. B. eine Kohleart Indigolösung besser als Campecheholzdecoct oder Syrup oder Weinsäure, während eine andere Kohleart Campecheholzdecoct besser entfärbt als Melasse, u. s. w.

Nach diesen Untersuchungen scheinen mir die entfärbenden Kohlen füglich in drei Klassen eingetheilt werden zu können : Erstens solche, welche, wie die gereinigte Thierkohle und die oben beschriebene Theerkohle, als reine fein zertheilte Kohle zu betrachten sind und welche nur vermöge ihrer Porosität entfärbend wirken. Zweitens Kohlen, welche, wie die thonerdehaltige oder die mit phosphorsaurem Kalk beladene Kohle, nur durch die Base oder das Salz, das sie enthalten, wirken. Drittens solche Kohlen, welche wie das Beinschwarz theils durch ihren grofsen Gehalt an phosphorsaurem Kalk, theils durch die darin enthaltene fein zertheilte Kohle wirken.

Die Zweckmäfsigkeit dieser Eintheilung läfst sich durch

einen einfachen Versuch darthun. Werden gleiche Mengen gereinigter Thierkohle oder mit Theer bereiteter Kohle, thonerdehaltiger Kohle und Beinschwarz in Campecheholzdecoct gekocht bis sie mit Farbstoff gesättigt sind und dann auf Filter gebracht und mit verdünntem wässerigem Ammoniak ausgewaschen, so ist die von der thonerdehaltigen Kohle ablaufende ammoniakalische Flüssigkeit strohgelb, die von dem Beinschwarz ablaufende etwas dunkeler, die von der gereinigten Thierkohle oder der mit Theer bereiteten Kohle ablaufende aber fast so dunkel wie Tinte. Diefs zeigt deutlich, dafs in der thonerdehaltigen Kohle der Farbstoff in chemischer Verbindung mit der Thonerde war; bei dem Beinschwarz war diefs auch theilweise der Fall, während in der gereinigten Thierkohle sich keine chemische Verbindung gebildet hatte, sondern der Farbstoff nur durch die Porosität der Kohle darin zurückgehalten war.

Ich will noch kurz die Resultate einiger Versuche angeben, welche ich bezüglich des Absorptionsvermögens der verschiedenen entfärbenden Kohlen gegen Ammoniakgas, kohlensaures Gas und salzsaures Gas anstellte. Ich habe diese, etwas sonderbar erscheinenden, Resultate in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Ein Gramm von jeder Kohleart wurde angewendet; die Menge des absorbirten Gases ist in Cubikcentimetern angegeben. Alle angewendeten Kohlen waren entfärbende, mit Ausnahme der platinirten Kohle, welche, da sie aus gewöhnlicher Holzkohle, mit etwas Platin imprägnirt, besteht, natürlich keine Anziehung gegen färbende Stoffe haben kann.

Es absorbirt 1 Grm.	Ammoniakgas	Kohlens. Gas	Salzs. Gas
Gewöhnliche Holzkohle . . .	145 CC.	15 CC.	158,7 CC.
Gewöhnliche Thierkohle . . .	105 „	2,5 „	Unbestimmt
Gereinigte Thierkohle	210 „	Nichts	185 CC.
Kohle mit 7½ pC. Thonerde . .	212,5 „	12,5 CC.	177,5 „
Kohle mit 7½ pC. phosphors. Kalk	152,5 „	10 „	Unbestimmt
Reine Kohle, aus Theer bereitet	335 „	Nichts	130 CC.
Kohle mit 5 pC. Platin . . .	142,5 „	Nichts	135 „

Noch will ich, als mit den absorbirenden Eigenschaften der Kohle in einiger Verbindung stehend, erwähnen, dafs die von mir von nahezu drei Jahren (diese Annalen XC, 186) beschriebenen Kohle-Luftfilter, Respiratoren und Verbandstücke für übelriechende Wunden jetzt in England sehr verbreitete Anwendung finden.

Ueber die Leinölsäure;

von Dr. *Edm. Schüler*,
Assistent am chemischen Laboratorium in Zürich.

Nach einer Untersuchung von Sacc *), welche im Jahre 1844 veröffentlicht wurde, besteht das Leinöl aus den Glycerinverbindungen zweier Säuren, von denen die eine ölförmig flüssig, die andere fest und krystallinisch ist. Den Schmelzpunkt der letzteren fand Sacc = 60° C., und er erklärte dieselbe nach der von ihm gemachten Analyse der reinen Säure und des Silbersalzes für Margarinsäure. Auch die eigenthümliche Oelsäure, der das Leinöl seine leichte Oxydirbarkeit und Verharzung verdankt, ist von Sacc analysirt worden; doch liefs er es unentschieden, ob die Zusammensetzung derselben durch die Formel HO, $C_{46}H_{38}O_5$ oder HO, $C_{46}H_{38}O_4$ ausgedrückt werden müsse.

Von der Zusammensetzung der eigenthümlichen Säuren im Mohnöl, Nufsöl, Hanföl und anderen trocknenden Oelen, mit Ausnahme des Ricinusöls, weifs man gegenwärtig noch gar nichts, und wie aus dem Mitgetheilten hervorgeht, von der Leinölsäure noch aufserordentlich wenig; neue Untersuchungen über

---

*) Diese Annalen LI, 213.

die Säuren dieser Abtheilung von fetten Oelen, und zwar zunächst des Leinöls, da es das wichtigste aus dieser Gruppe ist, schienen mir daher sehr wünschenswerth, und ich habe mich aus diesem Grunde seit einiger Zeit mit der Untersuchung der Leinölsäure im zürcherischen Laboratorium beschäftigt.

Das eigens zum Zwecke der Untersuchung in der Kälte geprefste Oel hatte eine rein gelbe Farbe, 0,9347 spec. Gew. bei 13° C., wurde bei einer Temperatur von etwa — 18° C. dicklich und schied eine kleine Quantität der Glycerinverbindung von der festen Säure ab.

Die Verseifung, die mit schwacher Natronlauge eingeleitet und mit möglichst starker Lauge zu Ende geführt wurde, ging verhältnifsmäfsig leicht von Statten.

Der entstandene Seifenleim war sehr gelatinös, von lichtgelber Farbe und hatte einen eigenthümlichen faden Geruch. Nach mehrmaligem Aussalzen und möglichster Befreiung von der Lauge wurde die Seife in vielem Wasser gelöst und mit einem Ueberschufs von Chlorcalcium gefällt. Die sich abscheidende Kalkseife war körnig und liefs sich leicht auswaschen; sie wurde durch Pressen möglichst von Wasser befreit und in einem Cylinder mit Aether übergossen einige Zeit sich selbst überlassen. Das Kalksalz der ölförmigen Säure ging leicht in Lösung und konnte durch Filtration vom Kalksalz der festen Säure getrennt werden. Das Filtrat wurde mit Salzsäure in der Kälte zersetzt, die ätherische Lösung der fetten Säure von der unteren wässerigen Schicht abgehoben und der Aether im Wasserstoffstrome bei möglichst niedriger Temperatur abdestillirt.

Die zurückbleibende Säure war ziemlich dickflüssig und hatte eine dunkelgelbe Farbe, sie eignete sich daher noch nicht für die Analyse. Um sie zu reinigen wurde die weingeistige Lösung mit einem Ueberschufs von Ammoniak ver-

setzt und durch Zusatz von Chlorbaryum das Barytsalz dargestellt. Nach dem vollständigen Auswaschen und Pressen wurde es mit Aether extrahirt, der es in reichlicher Menge aufnahm und allmälig in kleinen Warzen und Körnern wieder absetzte *). Nach mehrmaligem Umkrystallisiren erschien das Salz vollkommen rein und stellte im trockenen Zustande ein schneeweifses lockeres Pulver dar. Der reine leinölsaure Baryt wurde endlich in einem Stöpselglase mit alkoholfreiem Aether übergossen, mit Salzsäure in der Kälte zersetzt, und von der abgehobenen Lösung der Aether im Wasserstoffstrome abdestillirt.

Die zurückbleibende Leinölsäure wurde noch, um jede Spur von anhängender Feuchtigkeit zu entfernen, längere Zeit über Schwefelsäure und einer Mischung von Eisenvitriol und Kalk im luftleeren Raume aufbewahrt. Sie stellte dann ein schwach gelbliches, sehr liquides Oel von 0,9206 spec. Gew. bei 14° C. dar, zeigte starkes Lichtbrechungsvermögen, reagirte schwach sauer, schmeckte anfangs milde, hintennach im Schlunde kratzend, ganz ähnlich wie Ricinusölsäure. Sie erstarrte noch nicht bei — 18° C.; nach zehnwöchentlichem Stehen an der Luft im offenen Platintiegel hatte sie 2 pC. an Gewicht zugenommen und war zäh und dickflüssig geworden; sie bildete in dünner Lage auf Holz aufgestrichen einen firnifsartigen Ueberzug; auf Glas aufgetragen wurde die Schicht nach einiger Zeit sehr zähe, ohne dafs sie einen Firnifs bildete. Mit salpetriger Säure wurde sie röthlich und dickflüssig, schied aber keine der Elaïdinsäure ähnlichen Krystalle ab.

*) Aus Weingeist läfst sich das Barytsalz ohne sehr erheblichen Verlust nicht umkrystallisiren; beim geringsten Erwärmen klebt es darin zu einem gelben harzähnlichen Firnifs zusammen, der dem Weingeist verhältnifsmäfsig wenig Berührungspunkte darbietet. Eben so verhält sich das Kalksalz.

Die Verbrennung, welche mit Hülfe von gekörntem Kupferoxyd zuletzt im Sauerstoffstrom ausgeführt wurde, führte zu folgenden Resultaten :

I. 0,554 Grm. Leinölsäure lieferten 1,546 Grm. Kohlensäure und 0,5685 Grm. Wasser.

II. 0,370 Grm. gaben 1,0295 Grm. Kohlensäure und 0,3705 Grm. Wasser.

III. 0,395 Grm. gaben 1,103 Grm. Kohlensäure und 0,389 Grm. Wasser.

Auf Procente berechnet :

	I.	II.	III.	Mittel
Kohlenstoff . .	76,10	75,89	76,23	76,07
Wasserstoff . .	11,40	11,12	10,93	11,15
Sauerstoff . .	12,50	12,99	12,84	12,78
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Diese Verhältnisse stimmen sehr genau mit der Formel $C_{32}H_{28}O_4 = HO, C_{32}H_{27}O_3$ überein, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht :

	berechnet		gefunden
32 Aeq. Kohlenstoff	192	76,19	76,07
28 „ Wasserstoff	28	11,11	11,15
4 „ Sauerstoff	32	12,70	12,78
	252	100,00	100,00.

Die Leinölsäure eröffnet also eine neue Reihe von fetten Säuren; die Zahl der Kohlenstoffäquivalente übersteigt darin die der Wasserstoffäquivalente um 4, während bei den gewöhnlichen Oelsäuren die Differenz 2 Aequivalente beträgt.

Zur weiteren Bestätigung der Formel habe ich einige Salze der Leinölsäure analysirt; ich unterlasse es jedoch, die Resultate hierher zu setzen, weil ich bisher keine gut stimmenden Zahlen erhalten konnte. Die Quantität der Base wurde immer etwas zu gering gefunden, und ich glaubte daher anfangs, die Leinölsäure müsse 2 Aeq. Kohlenstoff und Wasserstoff mehr enthalten, als die obige Formel angiebt.

Wiederholte Verbrennungen der reinen Säure gaben aber so vollständig übereinstimmende Resultate, dafs ich diese Ansicht aufgeben mufste; die Abweichung bei der Analyse der Salze rührt offenbar nur daher, dafs die Leinölsäure, ebenso wie alle übrigen fetten Säuren mit gröfserem Atomgewicht, grofse Neigung hat, saure Salze zu bilden. Ich werde übrigens meine Versuche über die Salze noch weiter fortsetzen und gelegentlich Mittheilung darüber machen.

Was endlich die feste Säure des Leinöls anbetrifft, so glaube ich, dafs gegenwärtig kein Grund vorhanden ist sie für Margarinsäure zu erklären. Dem Schmelzpunkt zufolge könnte sie ebensowohl Palmitinsäure als Margarinsäure sein, und Sacc's Analyse stimmt weder mit der einen noch mit der andern Formel hinreichend überein. Für am Wahrscheinlichsten halte ich es, dafs die krystallinische Säure im Leinöl Palmitinsäure ist; beide Säuren darin enthielten dann gleiche Aequivalente Kohlenstoff und Sauerstoff und unterschieden sich in der Zusammensetzung nur durch eine Differenz im Wasserstoffgehalt :

$$\underbrace{C_{32}H_{32}O_4}_{\text{Palmitinsäure.}} \qquad \underbrace{C_{32}H_{28}O_4}_{\text{Leinölsäure.}}$$

Es würde sich somit ein ähnliches Verhältnifs zwischen diesen Säuren herausstellen, wie zwischen der Bensäure $C_{30}H_{30}O_4$ und Moringasäure $C_{30}H_{28}O_4$, die von Walter*) in dem Oel der Früchte von Moringa aptera nebeneinander aufgefunden worden sind.

In Verbindung mit Herrn Aschhof habe ich bereits die Analyse des Mohnöls begonnen und hoffe hierüber binnen Kurzem einige Mittheilungen machen zu können.

---

*) Compt. rend. XXII, 1143; diese Annalen LX, 271.

Ausgegeben den 14. Februar 1857.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CI. Bandes drittes Heft.

Ueber die rationelle Zusammensetzung der fetten und aromatischen Säuren, Aldehyde, Acetone u. s. w., und ihre Beziehungen zur Kohlensäure;

von *Hermann Kolbe.*

Im Jahre 1848 *) habe ich zuerst die Ansicht ausgesprochen, dafs in der Ameisensäure, Essigsäure und den fetten Säuren überhaupt, gepaarte Radicale existiren, welche zwei Atome Kohlenstoff als gemeinschaftlichen Bestandtheil, anderseits 1 Atom Wasserstoff oder Methyl, Aethyl, überhaupt die Aetherradicale als Paarlinge von C_2 enthalten. Zu gleicher Zeit äufserte ich die Meinung, dafs auch das Kakodyl ein solches gepaartes Radical sei, nämlich aus 1 Atom Arsen und 2 Atom Methyl bestehe $(C_2H_3)_2As$, dafs ferner in der Methyl- und Aethyldithionsäure gepaarte Schwefelradicale $(C_2H_3)S_2$ und $(C_4H_5)S_2$ anzunehmen seien, und dafs auch noch andere Elemente, wie Selen, Phosphor und Antimon, fähig sein möchten, ähnliche gepaarte Radicale zu bilden.

Diese letzte Vermuthung hat sich im weitesten Umfange bestätigt. Fast unmittelbar folgte die Entdeckung des Methyl- und Aethylzinks, des Aethylzinns u. s. w. von Frankland,

*) Handwörterbuch d. Chemie Bd. III. Art. *Formeln, chemische*, S. 177, *Formyl*, S. 185 und *gepaarte Verbindungen*, S. 442 ff. — Später ausführlicher in diesen Annalen LXXV, 211 ff.

dann die des Methylantimons von Löwig, später die des Aethyltellurs und Methylselens von Wöhler u. a. m. — Dafs diese organischen gepaarten Radicale eben die Constitution haben, wie ich sie bei dem Acetyl supponire, erhellt insbesondere aus ihren Bildungsweisen, da sie sich durch einfache oder doppelte Zersetzung aus ihren näheren Bestandtheilen unmittelbar zusammensetzen lassen. Wenn es gelänge, auf analoge Weise durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Kohleeisen FeC_2 ein Radical von der Zusammensetzung $(C_2H_3)C_2$ hervorzubringen, welches sich direct mit Sauerstoff zu Essigsäure vereinigte, so würde Niemand Bedenken tragen, dieses Radical als das Acetylradical anzusprechen, und das Acetyl dem Methylquecksilber, Aethylzinn u. a. an die Seite zu stellen.

Inzwischen hat Frankland in einer seiner Abhandlungen *) einen Gedanken ausgesprochen, welcher weiter ausgeführt sehr fruchtbringend zu werden verspricht, zunächst auch unsere Ansichten über die chemische Constitution der fetten und analoger Säuren, Aldehyde, Acetone u. s. w. in sehr interessanter Weise modificiren wird. Frankland hat nämlich a. a. O. darauf aufmerksam gemacht, dafs die organischen gepaarten Metallradicale für Sauerstoff, Chlor und ähnliche Elemente stets eine geringere Sättigungscapacität haben, als die Metalle im nicht gepaarten freien Zustande, und dafs hier eine bestimmte Gesetzmäfsigkeit obwalte. Diese Gesetzmäfsigkeit offenbart sich seiner Ansicht nach in folgenden Punkten.

Ein jedes Metall (überhaupt wohl jedes Element), welches sich mit Wasserstoff oder Methyl, Aethyl u. s. w. zu einem gepaarten Radical vereinigt, gewinnt dadurch überhaupt nicht blofs einen stärkeren positiven Character, als es in nicht

---

*) Diese Annalen LXXXV, 364.

gepaarten Verbindung hat, sondern es wächst derselbe auch mit jedem Atom Wasserstoff, Methyl u. s. w., welches in das gepaarte Radical mehr eintritt.

Die Zahl der Atome der negativen Elemente, womit sich ein gepaartes Radical vereinigt, ist immer abhängig von der Zahl der Atome der positiven Elemente, welche in jener Verbindung vorhanden sind. Beide, Sauerstoff und Methyl z. B. in dem Kakodyloxyd und der Kakodylsäure, ergänzen sich in der Weise, dafs ihre Summe gleich ist der Zahl von Sauerstoffatomen in demjenigen Oxyd des Arsens (arsenige Säure und Arsensäure), wovon das Kakodyloxyd und die Kakodylsäure die Analoga sind. Selbstverständlich ist daher die Summe der positiven und negativen Elemente, welche wir in der Verbindung eines gepaarten Radicals antreffen, niemals gröfser, als die höchste Zahl der Sauerstoff- (oder Chlor- u. s. w.) Atome, welche das betreffende Element im ungepaarten Zustande aufzunehmen vermag. Das Triäthylantimonoxyd $(C_4H_5)_3SbO_2$ und das Tetraäthylantimonoxyd $(C_4H_5)_4SbO$ entsprechen der Antimonsäure, das Aethylzinnoxyd $(C_4H_5)SnO$ dem Zinnoxyd, das Methylzink $(C_2H_3)Zn$ dem Zinkoxyd. Besonders bei letzterem, dem Methylzink, ist es interessant zu beobachten, dafs es bei seiner grofsen Affinität zum Sauerstoff sich mit diesem doch nicht, wie z. B. das Aethylzinn, zu einem basischen Oxyd verbinden kann, und zwar defshalb nicht, weil das Zink auch von den negativen Elementen nicht mehr als ein Atom sättigt.

Frankland findet für jene merkwürdigen Thatsachen eine Erklärung in der Annahme, dafs die Affinität (Sättigungscapacität) z. B. des Antimons in der Antimonsäure, dem Triäthylantimonoxyd und Tetraäthylantimonoxyd, in dem Antimonoxyd und Triäthylantimon, so wie die des Zinns im Zinnoxyd und Aethylzinnoxyd, überhaupt die Sättigungscapacität der in ähnlicher Verbindungsweise auftretenden Elemente

stets durch dieselbe Zahl der zutretenden Atome *ohne Rücksicht auf den chemischen Character derselben befriedigt werde.* Ich selbst hatte den Sinn dieser Vorstellungsweise, als ich mich vor einiger Zeit (in meinem Lehrbuch der organischen Chemie S. 23) darüber aussprach, damals nicht ganz richtig aufgefafst. Die dadurch veranlafsten Erörterungen führten indefs bald eine völlige Uebereinstimmung unserer Ansichten im obigen Sinne herbei.

Wir sind der Ansicht, dafs in den Oxyden *) der Metalle einzelne, mitunter auch alle Sauerstoffatome durch eben so viele Atome eines positiven Elements, z. B. Wasserstoff, Methyl, vielleicht auch durch die sauerstoffhaltigen Säureradicale ersetzt werden können, und dafs in Folge dieser merkwürdigen Substitution neue conjugirte Verbindungen entstehen, welche sich als die Oxyde selbstständiger conjugirter Radicale (Kakodyl, Aethylzinn, Methylantimon u. s. w.) darstellen, oder wenn aller Sauerstoff substituirt ist, bald die Radicale selbst (Trimethylantimon) bald Hydrüre, Methylüre u. s. w. (Methylzink, Kupferwasserstoff) sind. Stets nehmen die positiven Eigenschaften eines Elements, welches sich mit Wasserstoff, Methyl und ähnlichen positiven Radicalen in obiger Weise verbindet, in erheblicher Weise zu. In gleicher Weise nimmt die Sättigungscapacität der mehrere Sauerstoffatome enthaltenden Oxyde, wenn sie Basen sind den Säuren gegenüber, wenn sie Säuren sind den Basen gegenüber, ab. Das Zinnoxyd (SnO_2) ist eine schwache Basis und sättigt zwei Säureatome, das Aethylzinnoxyd (C_4H_5)SnO hat stark basische Eigenschaften, und verbindet sich nur mit ein Atom Säure zu einem neutralen Salze. Die dreibasische Arsensäure (3 HO, AsO_5) wird dadurch, dafs sie zwei Atome Sauerstoff gegen zwei Atome Methyl austauscht, zu der einbasischen

*) Selbstverständlich gilt dasselbe von den Sulfiden, Chloriden u. s. w.

Kakodylsäure HO, $(C_2H_3)_2AsO_3$ (Dimethylarsensäure). In ähnlicher Weise entsteht aus der dreibasischen Phosphorsäure, wenn für ein Atom Sauerstoff ein Atom Wasserstoff eintritt, die zweibasische „phosphorige Säure" genannte Hydrophosphorsäure: 2 HO, HPO_4, und durch weiteren Austausch eines zweiten Sauerstoffatoms gegen ein zweites Wasserstoffatom die einbasische Dihydrophosphorsäure: HO, H_2PO_3 (unterphosphorige Säure); und es läfst sich weiter schliefsen, dafs die noch unbekannte Verbindung H_3PO_2 ein indifferenter Körper ist, oder höchstens sehr schwache basische Eigenschaften hat, das dem Ammoniumoxyd entsprechende weitere Substitutionsproduct H_4PO basische Eigenschaften besitzt.

Da, wie aus Wöhler's Untersuchungen sich ergiebt, das Selen und Tellur mit den Aetherradicalen ähnliche conjugirte Radicale liefern, wie die Metalle, wie ferner Phosphor und Stickstoff, so läfst sich als gewifs annehmen, dafs auch conjugirte Schwefelradicale existiren. Wir sind der Ansicht, dafs die sogenannten gepaarten Unterschwefelsäuren, Methyldithionsäure, Phenyldithionsäure, Naphtyldithionsäure ff., Sauerstoffverbindungen solcher freilich noch nicht isolirter conjugirter Schwefelradicale sind, welche aus zwei Atomen Schwefel mit einem Atom Aetherradical combinirt bestehen, und dafs solche Säuren, z. B. die einbasische Methylschwefelsäure HO, $(C_2H_3)S_2O_5$ (Methyldithionsäure) zu der zweibasischen Schwefelsäure 2 HO, S_2O_6, in dem nämlichen Verhältnisse stehen, wie die einbasische Dimethylarsensäure HO, $(C_2H_3)_2AsO_3$ zur dreibasischen Arsensäure 3 HO, AsO_5. Mit dem Eintritt von einem Atom Methyl für eins der sechs Sauerstoffatome jener Schwefelsäure hat letztere die Fähigkeit verloren, mehr als ein Basisatom zu neutralisiren *).

---

*) Die durch Hinzutreten von 2 Atomen wasserfreier Schwefelsäure 2 SO_3 zu der Methylschwefelsäure HO, $(C_2H_3)S_2O_5$ entstehende,

Mit der Annahme eines conjugirten Schwefelradicals von der Form $(C_2H_3)S_4$ in der Methyldithionsäure steht keineswegs die allgemeinere Vorstellungsweise im Widerspruch, dafs nämlich die Methyldithionsäure eine Schwefelsäure S_2O_6 sei, welche an der Stelle von einem Atom Sauerstoff ein Atom Methyl aufgenommen habe und damit zur einbasischen Säure geworden sei. Uebrigens kann man sehr wohl die letztere adoptiren, ohne zugleich der ersteren beizupflichten. Wir sind der Ansicht, dafs gleich wie die Kakodylsäure als Arsensäure anzusprechen ist, worin zwei Atome Sauerstoff durch zwei Atome Methyl substituirt sind, dabei aber zugleich die Verbindung von zwei Atomen Methyl und einem Atom Arsen als selbstständiges Radical enthält, so auch die Methyldithionsäure, durch ähnlichen Substitutionsprocefs aus Schwefelsäure entstanden und noch dem Schwefelsäuretypus zugehörend, das conjugirte Radical $(C_2H_3)S_2$ als neuen Angriffspunkt den Verwandtschaftskräften darbietet.

Die obigen Betrachtungen leiteten uns auf den Gedanken, dafs in ähnlicher Weise auch bei der Kohlensäure einzelne Sauerstoffatome durch Wasserstoff und Aetherradicale möchten substituirt werden können. Denkt man sich in C_2O_4 zunächst ein Atom Sauerstoff gegen Wasserstoff, Methyl, Aethyl u. s. f. ausgetauscht, so resultiren die fetten Säuren. Eben

---

von Hofmann entdeckte zweibasische Säure von der Zusammensetzung $2\,HO,\ C_2H_2S_4O_{10}$ halte ich für eine Doppelsäure von ähnlicher Constitution, wie ich der Benzoëschwefelsäure und Essigschwefelsäure beilege (vgl. diese Annalen LXXVI, 29) :

$$2\,HO,\ \begin{cases} C_{12}\left(\begin{matrix}H_4\\SO_2\end{matrix}\right)C_2O_3 \\ SO_3 \end{cases} \quad \text{Benzoëschwefelsäure}$$

$$2\,HO,\ \begin{cases} C_2\left(\begin{matrix}H_2\\SO_2\end{matrix}\right)C_2O_3 \\ SO_3 \end{cases} \quad \text{Essigschwefelsäure}$$

$$2\,HO,\ \begin{cases} C_2\begin{Bmatrix}H_2\\SO_2\end{Bmatrix}S_2O_5 \\ SO_3 \end{cases} \quad \text{Hofmann's neue Säure.}$$

so lassen sich auch die Säuren der Reihe HO, $C_xH_{x-3}O_3$ (Acrylsäure u. s. w.), ferner die sogenannten aromatischen Säuren (Benzoësäure u. s. w.) und andere einbasische Säuren von analoger Zusammensetzung auf die Kohlensäure zurückführen. Die Frage, ob die bezeichneten Säuren zur Kohlensäure wirklich in der nämlichen Beziehung stehen, wie die Methyldithionsäure zur Schwefelsäure, die Kakodylsäure zur Arsensäure oder das Aethylzinnoxyd zum Zinnoxyd, ist in der That wichtig genug, um einer sorgfältigen Prüfung unterzogen zu werden.

Wenn schon die Masse bekannter Thatsachen, welche hinsichtlich der Bildungsweise und des chemischen Verhaltens der fetten und aromatischen Säuren vorliegen, ein überaus günstiges Zeugnifs für jene Ansicht ablegen, so halten wir doch den Beweis ihrer Richtigkeit erst dann gegeben, wenn es gelingt, diese Säuren direct aus Kohlensäure zu erzeugen. In dieser Richtung bewegen sich die Versuche über die Bildung organischer Verbindungen aus Kohlensäure, Chlorkohlenoxyd, Schwefelkohlenstoff und anderen einfachen unorganischen Substanzen, mit deren Ausführung wir seit geraumer Zeit beschäftigt sind und deren Resultate wir bald hoffen mittheilen zu können.

Es mögen hier noch einige Bemerkungen darüber Platz finden, welche andere Körperklassen wir uns zur Kohlensäure in ähnlicher Beziehung stehend denken, wie die obigen Säuren; ich bemerke zur Erklärung der nachstehenden Formeln, dafs wir die chemischen Zeichen derjenigen positiven Elemente, welche in einer unorganischen Sauerstoffverbindung einzelne Sauerstoffatome substituiren, stets zur Linken des Zeichens für das Radical des unorganischen Oxyds setzen.

Wir schreiben die Formel der Dimethylarsensäure: $HO, (C_2H_3)_2AsO_3$ $\left(\text{nicht } HO, As\left\{\begin{matrix}(C_2H_3)_2\\O_3\end{matrix}\right.\right)$, und behalten dem

entsprechend für die Methylkohlensäure (Essigsäure) die bisherige Formel HO, $(C_2H_3)C_2O_3$ bei, da wir glauben, dafs hierdurch die Formeln an Uebersichtlichkeit gewinnen.

Wir sind der Ansicht, dafs in der Kohlensäure C_2O_4 noch ein zweites Sauerstoffatom durch positive Radicale substituirt werden kann, wodurch dann, nachdem in Folge der Vertretung des ersten Sauerstoffatoms die zweibasische Kohlensäure bereits zu einer einbasischen Säure geworden ist, ein indifferenter Körper entsteht. Ist das das zweite Sauerstoffatom substituirende Element Wasserstoff, so resultirt ein Aldehyd, ist dasselbe, wie das erste, ein Aetherradical, so geht aus der Kohlensäure ein Aceton hervor.

Es deriviren aus der zweibasischen

2 HO, C_2O_4 Carbonsäure (Kohlensäure)

Einbasische Säuren	Aldehyde	Acetone
HO, $(C_2H_3)C_2O_3$ Methylcarbonsäure (Essigsäure)	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2$ Methylhydrocarbonoxyd (Aldehyd)	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}C_2O_2$ Dimethylcarbonoxyd (Aceton)
HO, $(C_{12}H_5)C_2O_3$ Phenylcarbonsäure (Benzoësäure) u. s. w.	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2$ Phenylhydrocarbonoxyd (Benzoylwasserstoff) u. s. w.	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}C_2O_2$ Diphenylcarbonoxyd (Benzophenon) u. s. w.

Verschiedene Eigenschaften der Kohlensäure, insbesondere auch ihre Beziehungen zum Kohlenoxyd und Chlorkohlenoxyd, lassen leicht erkennen, dafs sie zwei Sauerstoffatome, und zwar die beiden, welche bereits in der niederen Oxydationsstufe, dem Kohlenoxyd C_2O_2, vorhanden sind, fester gebunden enthält, als die beiden anderen. Hiermit ganz in Uebereinstimmung finden wir auch bei denjenigen Carbonsäuren, in welchen das eine dieser beiden loser gebundenen Sauerstoffatome bereits durch ein positives Radical substituirt ist, dafs von den übrigen drei Sauerstoffatomen noch eins

sich leichter als die beiden anderen, besonders durch negative Elemente, austauschen läfst, z. B. in der Essigsäure, wenn sie in Sulfacetsäure HS, $(C_2H_3)C_2O_2S$, oder in Acetoxylchlorid $(C_2H_3)C_2O_2Cl$ übergeht. Es ist interessant, hier zu verfolgen, wie aus der zweibasischen Kohlensäure, nach Substitution eines der vier Sauerstoffatome durch irgend ein positives Element, einbasische saure Oxyde neuer sauerstoffhaltiger Radicale hervorgehen, welche letztere, wie bekannt, in vielen Verbindungen, namentlich den Ammoniaken, für Wasserstoff substituirt werden können, überhaupt sich von dem dritten, aufserhalb stehenden Sauerstoffatome, gleich anderen Radicalen, auf andere Elemente unverändert übertragen lassen. Will man diese Beziehung symbolisch durch rationelle Formeln verdeutlichen, so wird man für die neutralen kohlensauren Salze den Ausdruck: 2 MO, $(C_2O_2)O_2$, oder vielleicht noch richtiger 2 MO, $\left\{\begin{matrix} CO, & O \\ CO, & O \end{matrix}\right.$ wählen, und wiederum die Zusammensetzung, z. B. der neutralen essigsauren Salze, durch die Formel: MO, $(C_2H_3)C_2O_2$, O ausdrücken. Von diesen rationellen Formeln wird man selbstverständlich nicht beständig Gebrauch machen wollen; wenn man sich einmal über die chemische Constitution solcher Verbindungen verständigt hat, sind die kürzeren empirischen Formeln für die gewöhnlichen Zwecke vollkommen ausreichend.

Die obigen Betrachtungen führen zu der weiteren Frage, ob in der Kohlensäure C_2O_4, nachdem bereits zwei Sauerstoffatome durch positive Radicale substituirt sind, nicht auch noch ein drittes Sauerstoffatom eine gleiche Substitution erfahren könne. Wenn diese Annahme statthaft ist, so würden sich auch die Aether und Alkohole einfach auf Kohlensäure zurückführen lassen. Wir werden später Gelegenheit haben, auf diesen Gegenstand ausführlicher einzugehen.

Marburg, im December 1856.

Ueber die sogenannte Kobaltsäure und ihre Verbindung mit Kali und Wasser;

von *W. Mayer*.

Herr Ph. Schwarzenberg hat vor kurzer Zeit eine neue Oxydationsstufe des Kobalts beschrieben *), die auf 3 Aequivalente Kobalt 5 Aequivalente Sauerstoff enthält. Mit diesem Kobaltoxyde verbinden sich nach Schwarzenberg Kali und Wasser in bestimmten Verhältnissen, so zwar, dafs sich diese beiden Basen gegenseitig vertreten. Mit zunehmendem Kaligehalte findet also eine proportionale Abnahme des Wassergehaltes statt, und umgekehrt.

Schwarzenberg nennt dieser Verhältnisse halber die in Rede stehende Oxydationsstufe des Kobalts Kobaltsäure. **Auf ein Aequivalent Kobaltsäure ist in den kobaltsauren Salzen ein Aequivalent Basis von der Formel RO enthalten.** Aber ungeachtet der Bildungsweise von C_3O_5, — in schmelzendem Aetzkali, — besteht niemals die ganze Menge von Basis im kobaltsauren Kali aus Kali; das Salz enthält immer *basisches Wasser*. Diefs ist ein seltsamer Umstand, und die Redaction der Annalen hat bei der Aufnahme der Schwarzenberg'schen Arbeit die Bemerkung gemacht, dafs die in derselben aufgestellten Formeln, so wie überhaupt die Existenz der Kobaltsäure der Bestätigung bedürfe.

Ich hatte auf den Wunsch des Herrn v. Liebig begonnen, die Versuche Schwarzenberg's zu wiederholen, noch bevor der Abdruck seiner Abhandlung in dieser Zeitschrift stattfand; anderweitige Arbeiten hielten mich seither von der Vollendung und Veröffentlichung meiner Versuche ab.

---

*) Diese Annalen XCVII, 211.

Was zunächst das Verhältniſs des Kobalts zum Sauerstoff betrifft, so ist dasselbe nicht sehr einfach und entbehrt bis jetzt bei den Metalloxyden jeder Analogie. Es war deſshalb zu versuchen, ob das betreffende Kobaltoxyd nicht ein Gemenge zweier Oxydationsstufen sei, ob es nicht gelingen würde, diese zu trennen, oder aber, ob man nicht in die Atomgruppe Co_3O_5 noch ein oder mehrere Atome Sauerstoff einführen könne. Man war zu dieser Hoffnung um so mehr berechtigt, als nach den neuesten Arbeiten von Fremy *) unter dem Einfluſs von Ammoniak aus Kobaltoxydul die Oxydationsstufe CoO_2 entstehen kann. Allerdings ist es Fremy nicht gelungen, diese Oxydationsstufe zu isoliren.

Ich werde die in dieser Richtung angestellten Versuche kurz anführen; sie ergaben negative Resultate und bestätigen im Wesentlichen die Schwarzenberg'schen Angaben über die Existenz des Kobaltoxydes Co_3O_5.

1. Ich schmolz Kobaltoxyd mit etwa der zehnfachen Menge reinen Aetzkalis bei verschiedenen Temperaturen verschieden lang zusammen (½ bis 6 Stunden).

2. Ich trug in die schmelzende Masse chlorsaures Kali oder Salpeter ein.

3. Ich schmolz Kobaltoxyd mit Salpeter bei Hellrothglühhitze.

4. Ich fällte die concentrirte Lösung eines Kobaltsalzes mit sehr concentrirter Kalilauge und leitete Chlor ein.

5. Ich versuchte das Verhalten einer mit Kalkhydrat versetzten Chlorkalklösung zu salpetersaurem Kobaltoxydul. Mittelst dieser Mischung ist es bekanntlich Krüger **) und W. Crum ***) gelungen, die Verbindung eines Kupfer-

---

*) Jahresber. von Liebig u. Kopp, 1852, 402.

**) Pogg. Ann. LXII, 445.

***) Diese Annalen LV, 213.

sesquioxydes mit Kalk zu erhalten. Nach allen diesen Methoden erhielt ich entweder Co_3O_5 oder Oxyde, die weniger Sauerstoff enthielten. Endlich behandelte ich die erstere Verbindung mit Salpetersäure in der Erwartung, man könne aus ihr auf ähnliche Weise ein höheres Oxyd erhalten, wie man aus der Mennige das Bleihyperoxyd darstellt; aber ebenfalls ohne den gewünschten Erfolg.

Folgendes sind die bemerkenswertheren Resultate dieser Versuche im Einzelnen:

1. Schmelze mit Aetzkali, nicht ganz eine halbe Stunde lang bei der Temperatur, bei welcher das Kali zu verdampfen beginnt. Die Schmelze wurde in kaltem Wasser gelöst, die Krystalle, wie bei den meisten Darstellungen, von wenig braunen Flocken abgeschlämmt, mit kaltem Wasser gewaschen bis das Ablaufende nicht mehr alkalisch reagirte, und bei 100° getrocknet*).

2. Schmelze mit Aetzkali, ein und eine halbe Stunde lang bei möglichst hoher Temperatur. Kalt gelöst, mit kaltem Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet.

3. Schmelze mit Aetzkali, vier und eine halbe Stunde lang bei und etwas unter der Temperatur, bei welcher das Verdampfen des Kali's beginnt. Kalt gelöst, mit kaltem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet.

4. Ein Theil der Krystalle von Darstellung 3 wurde statt mit Wasser mit sehr stark verdünnter Salpetersäure in der Kälte gewaschen.

5. Schmelze mit Kali, bei der Temperatur, bei welcher das Kali zu verdampfen beginnt. Das Kobaltoxyd wurde hier, wie bei den übrigen Darstellungen, eingetragen, nachdem

---

*) Das Kobaltoxyd, was zu dieser und allen anderen Darstellungen verwendet wurde, war erhalten aus salpetrigsaurem Kobaltoxyd-Kali oder aus kohlensaurem Kobaltoxydul durch Glühen.

das Alkali ruhig flofs, doch war die Temperatur im Anfang vielleicht höher wie gewöhnlich. Nach kurzer Zeit, etwa nach zehn Minuten, bildeten sich grofse Krystalle, deren Menge sehr schnell zunahm und die den Tiegel so erfüllten, dafs man die geschmolzene Masse fast vollständig von ihnen abgiefsen konnte. Die Operation war in nicht zwanzig Minuten vollendet. Die Schmelze wurde in kaltem Wasser aufgeweicht, die Krystalle zweimal mit Wasser ausgekocht und bei 130° getrocknet.

6. Schmelze mit Kali, in der ersten halben Stunde bei der Verdampfungstemperatur des Kalis, noch 3½ Stunden lang bei möglichst niederer Temperatur, so dafs die Masse nur flüssig blieb. Mit Wasser ausgekocht und in der Liebig'schen Röhre bei 100° getrocknet.

Alle diese Schmelzen entwickelten beim Lösen in kaltem Wasser reichlich Sauerstoffgas, diejenigen, welche länger geschmolzen waren, am meisten.

7. Schmelze mit Kali und chlorsaurem Kali, eine halbe Stunde lang bei solcher Temperatur, dafs die Masse viel überchlorsaures Kali enthielt. In kaltem Wasser aufgeweicht, abgeschlämmt, wiederholt ausgekocht, bis das Wasser nicht mehr alkalisch reagirte, bei 100° getrocknet.

8. Gerade wie Nr. 7 behandelt, nur statt einer halben Stunde eine Stunde geschmolzen, getrocknet bei 100° in der Liebig'schen Röhre.

9. Die Krystalle von Nr. 8 wiederholt mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht, bei 100° getrocknet.

10. Die Krystalle von Nr. 8 wie bei Nr. 9 behandelt, nur mit stärker verdünnter Salpetersäure.

11. Schmelze mit Kali und chlorsaurem Kali, eine Stunde lang bei so hoher Temperatur, dafs fast alles überchlorsaure Salz zersetzt war. Kalt ausgewaschen; bei 130° getrocknet.

Bei allen vorstehenden Schmelzen wurde etwa ⅛ vom Gewicht des Aetzkali's an chlorsaurem Kali zugesetzt.

12. Schmelze mit Kali und Salpeter, eine Stunde lang bei allmälig bis zur dunkelen Rothgluth gesteigerter Hitze. Kalt ausgewaschen, bei 130° getrocknet. Auch die Schmelzen 7 bis 12 entwickelten beim Lösen lebhaft Sauerstoff.

13. Schmelze mit dem doppelten Gewicht des Kobaltoxydes an Salpeter, allmälig gesteigerte Temperatur, zuletzt eine halbe Stunde lang bei Hellrothglühhitze auf dem Gasgebläse. Die Masse war zuletzt breiartig, entwickelte beim Lösen in wenig Wasser unter Abkühlung sehr lebhaft Sauerstoffgas und reagirte stark alkalisch. Bei 100° getrocknet.

14. Die Krystalle von Nr. 13 wiederholt mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht, bei 100° getrocknet.

15. Salpetersaures Kobaltoxydul mit Aetzkali gefällt, Chlor eingeleitet, der Niederschlag kalt gewaschen und bei 100° getrocknet.

Zur Bestimmung von Kobalt und Kali wurden bei den ersten Analysen gewogene Mengen der Krystalle im Platintiegel geglüht, mit heifsem Wasser ausgezogen, so lange diefs noch alkalisch reagirte, das Kobaltoxyd im Porcellanschiff durch Wasserstoffgas reducirt und das Metall gewogen. Das Metall enthielt immer noch etwas Alkali, welches allerdings nur den zwanzigsten Theil von dem zuerst erhaltenen betrug. Es wurde defshalb nochmals ausgewaschen, reducirt und gewogen. Nun reagirte das befeuchtete Metall nicht mehr auf Lackmuspapier. In dem alkalischen Auszuge wurde das Kali als salpetersaures Salz durch Abdampfen mit dieser Säure bestimmt.

Diese Methode der Analyse wurde wegen der zeitraubenden Wiederholung der Operationen verlassen, und in dem bei weitem gröfsten Theile der Analysen Kobalt und Kali als schwefelsaure Salze gewogen. Die Kobaltchlorürlösungen,

welche bei den Sauerstoffbestimmungen erhalten wurden, dampfte man, um den Ueberschufs der Säure zu verjagen, in Bechergläsern ein, nahm den Rückstand mit Wasser auf, filtrirte vom Chlorsilber ab und fällte unter Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak mit Schwefelammonium. Das Filtrat vom Schwefelkobalt wurde mit Schwefelsäure versetzt, abgedampft und geglüht, zuletzt unter Zusatz einiger Stückchen von kohlensaurem Ammoniak. Das Schwefelkobalt wurde in Salpeter-Salzsäure gelöst, die Lösung ebenfalls mit Schwefelsäure zur Trockne gebracht und vorsichtig geglüht, bis das Gewicht constant war. Man prüfte jedesmal, ob das geglühte Salz sich vollständig in Wasser löste. Diese Methode giebt gute Resultate.

Zur Wasserbestimmung wurde die Verbindung in einer kurzen Verbrennungsröhre im Schiff über dem Gasbrenner erhitzt, während ein Strom von getrockneter Luft darüber ging, und das entweichende Wasser im Chlorcalciumrohr aufgefangen. Der Rückstand im Schiff enthielt kein Wasser mehr.

Die Menge von Sauerstoff, welche in den untersuchten Kobaltoxyden mehr enthalten ist, als im Kobaltoxydul, wurde volumetrisch nach der Methode von Mohr bestimmt. Alle Oxyde lösten sich in concentrirter Salzsäure unter Chlorentwickelung ziemlich leicht auf. Man leitete das Chlor in eine alkalische Lösung von arsenigsaurem Natron von bekanntem Gehalte und bestimmte die Menge von arseniger Säure, welche nicht in Arseniksäure übergegangen war, durch Titriren mit einer Lösung von Jod in Jodkalium. Die Lösung des arsenigsauren Natrons enthielt in 1000 CC. 4,95 Grm. AsO_3, die Jodlösung in 1000 CC. 1,269 Grm. J. Die Richtigkeit des Gehaltes der Lösungen wurde durch die Analyse von saurem chromsaurem Kali geprüft *).

*) Mohr und Fresenius sind über die Unveränderlichkeit einer Lösung von arseniger Säure in überschüssigem Alkali getheilter Mei-

Die analytischen Resultate der bei den verschiedenen Schmelzen erhaltenen Verbindungen sind folgende :

1.	1,0260	Grm.	Substanz	gaben	0,5988 Co
	1,0260	„	„	„	0,2404 KO, NO_5
	0,3305	„	„	„	0,034404 O
	0,3054	„	„	„	0,032200 O
	1,0260	„	„	„	0,0484 HO.

---

nung. Während ersterer behauptet, eine solche Lösung bleibe an der atmosphärischen Luft unverändert, schreibt ihr Fresenius eine so grofse Oxydirbarkeit zu, dafs schon nach wenig Wochen der gröfste Theil der arsenigen Säure in Arseniksäure übergegangen sei (diese Annalen XCIII, 384 und XCIV, 222). Beide stützen ihre Meinung durch Versuche und die Sache ist noch nicht aufgeklärt. Ich löste zu meinen Versuchen glasige arsenige Säure (die sich ohne Rückstand verflüchtigte) in so viel reinem kohlensaurem Natron, dafs das Alkali in geringem Ueberschufs war, und setzte jedesmal bei der Ausführung der Analyse eine gewisse Quantität von kohlensaurem Natron zu. Diese Lösung hatte mehrere Wochen nach der Bereitung, während welcher Zeit ein Theil derselben in einer nur halb gefüllten Flasche stand, etwas ihren Titer verändert. 10 CC. erforderten unmittelbar nach der Bereitung 101 CC. Jodlösung, nach 3 Wochen nur 98,5 CC. Jodlösung. Ich bewahre die beiden Lösungen in kleinen Flaschen auf, die vollkommen angefüllt sind und prüfe sie, wenn ein längerer Zwischenraum zwischen ihrer Benutzung liegt, jedesmal entweder durch Vergleichung mit frisch bereiteter arsenigsaurer Flüssigkeit, oder durch die Analyse des sauren chromsauren Kalis. Nicht ganz gleichgültig ist es für das Eintreten der Färbung der Stärke, wie viel freies kohlensaures Natron die Lösung des arsenigsauren Natrons enthält. Versetzt man eine solche Lösung mit kohlensaurem oder doppeltkohlensaurem Natron und eine zweite mit der doppelten Menge dieser Salze, so tritt in dem letzteren Fall die blaue Färbung der Stärke *constant* etwas später ein, eben so später beim einfach-kohlensauren Salz wie beim doppelt-kohlensauren. Aber der Unterschied ist nur sehr unbedeutend, er beträgt bei der obigen Concentration der Jodlösung auf 10 CC. arsenigsaurer Lösung höchstens 0,5 CC. Jodlösung. Ich will noch bemerken, dafs ich zu allen Versuchen kohlensaures Natron anwendete, was auf einen Gehalt an reducirbaren Substanzen geprüft war.

2.	0,8457	Grm.	Substanz	gaben	1,3605 Grm.	CoO, SO_3
	1,1590	„	„	„	1,8560 „	„ „
	1,1590	„	„	„	0,0490 „	AgCl
	0,8487	„	„	„	0,1212 „	KO, SO_3
	0,3334	„	„	„	0,026184 Grm.	O
	0,2577	„	„	„	0,020348 „	O
	1,1590	„	„	„	0,0330 Grm.	HO.
3.	0,7894	„	„	„	1,2426 „	CoO, SO_3
	1,5060	„	„	„	2,3716 „	„ „
	1,5060	„	„	„	0,0150 „	AgCl
	1,5060	„	„	„	0,3588 „	KO, SO_3
	0,4250	„	„	„	0,038037 Grm.	O
	0,2980	„	„	„	0,026433 „	O
	0,3644	„	„	„	0,031696 „	O
	0,9100	„	„	„	0,0200 Grm.	HO.
4.	1,0380	„	„	„	1,8424 „	CoO, SO_3
	1,6010	„	„	„	2,8221 „	„ „
	1,6010	„	„	„	0,0592 „	KO, SO_3
	1,0380	„	„	„	0,0390 „	„ „
	0,4169	„	„	„	0,032376 Grm.	O
	0,3242	„	„	„	0,025056 „	O
	1,6010	„	„	„	0,0642 Grm.	HO.
5.	0,9019	„	„	„	1,6084 „	CoO, SO_3
	0,9019	„	„	„	0,1332 „	KO, SO_3
	0,3066	„	„	„	0,019168 Grm.	O
	0,2887	„	„	„	0,018765 „	O.
6.	0,9058	„	„	„	1,3830 Grm.	CoO, SO_3
	0,4148	„	„	„	0,6314 „	„ „
	1,3206	„	„	„	0,2520 „	KO, SO_3
	0,7432	„	„	„	0,1455 „	KO, SO_3
	0,4148	„	„	„	0,039762 Grm.	O
	1,2540	„	„	„	0,0765 Grm.	HO.

7.	1,5202	Grm. Substanz	gaben	2,2860	Grm.	CoO, SO_3
	1,3776	„ „	„	0,2346	„	KO, SO_3
	0,3397	„ „	„	0,034028	„	O
	0,3491	„ „	„	0,031323	„	O
	1,1140	„ „	„	0,0736	„	HO.
8.	1,3072	„ „	„	2,0398	„	CoO, SO_3
	0,7138	„ „	„	1,1305	„	„ „
	0,8800	„ „	„	1,3888	„	„ „
	0,8800	„ „	„	0,1260	„	KO, SO_3
	1,3072	„ „	„	0,1867	„	„ „
	1,3072	„ „	„	0,0170	„	AgCl
	0,3312	„ „	„	0,032088	„	O
	0,9020	„ „	„	0,0530	„	HO.
9.	0,9421	„ „	„	1,5398	„	CoO, SO_3
	0,9421	„ „	„	0,0810	„	KO, SO_3
	0,4985	„ „	„	0,048432	„	O
	0,2822	„ „	„	0,027064	„	O
	0,1390	„ „	„	0,0080	„	HO.
10.	1,2140	„ „	„	1,9315	„	CoO, SO_3
	1,2140	„ „	„	0,1135	„	KO, SO_3
	1,2140	„ „	„	0,0160	„	AgCl
	0,3792	„ „	„	0,035848	„	O
	0,8348	„ „	„	0,078600	„	O
11.	0,9590	„ „	„	0,6265	„	Co
	0,9590	„ „	„	0,1600	„	KO, NO_5
	0,4879	„ „	„	0,042256	„	O
	0,5020	„ „	„	0,043482	„	O.
12.	0,9460	„ „	„	1,5350	„	CoO, SO_3
	0,9460	„ „	„	0,1430	„	KO, SO_3
	0,3004	„ „	„	0,030352	„	O
	0,6456	„ „	„	0,0186	„	HO.
13.	0,7597	„ „	„	1,2800	„	CoO, SO_3
	0,7597	„ „	„	0,0906	„	KO, SO_3

	0,8845	Grm. Substanz gaben			0,0160 Grm.	AgCl
	0,4343	„	„	„	0,037952 „	O
	0,3362	„	„	„	0,029224 „	O.
14.	0,7205	„	„	„	1,2824 „	CoO, SO_3
	0,7205	„	„	„	0,0396 „	KO, SO_3
	0,2427	„	„	„	0,019720 „	O
	1,3260	„	„	„	0,0244 „	AgCl.
15.	0,6816	„	„	„	1,0980 „	CoO, SO_3
	0,6816	„	„	„	0,0415 „	KO, SO_3
	0,3663	„	„	„	0,030968 „	O
	0,3153	„	„	„	0,025576 „	O
	1,0050	„	„	„	0,0990 „	HO.

Procentische Zusammensetzung.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Co	58,36	61,00	59,94	67,33	67,89	58,04
O	15,82	16,53	16,24	18,26	18,40	15,74
O	10,48	7,87	8,84	7,75	6,35	9,58
KO	10,92	7,73	12,13	2,02	6,77	10,50
HO	4,71	2,85	2,19	4,01	—	6,10
Ag	—	3,19	0,75	0,80	—	—
O	—	0,24	0,05	0,06	—	—
	100,29	99,41	100,14	100,23	99,41	99,96

	7.	8.	9.	10.	11.	12.
Co	57,24	60,32	62,22	60,56	65,33	61,76
O	15,32	16,36	16,87	16,43	17,71	16,75
O	10,06	9,69	9,66	9,43	8,66	10,10
KO	9,22	7,74	4,65	5,06	7,78	8,18
HO	6,60	5,87	5,75	—*)	—	2,82
Ag	—	0,98	1,02	1,07	—	—
O	—	0,07	0,07	0,08	—	—
	98,44	101,03	100,24	92,63	99,48	99,61

*) Das Wasser wurde aus Mangel an Substanz nicht bestimmt.

	13.	14.	15.
Co	64,14	68,99	61,30
O	17,39	18,52	16,59
O	8,71	8,00	8,29
KO	6,46	2,97	3,30
HO	—	—	9,85
Ag	1,36	1,37	—
O	0,10	0,10	—
	98,16	99,95	99,33.

Ph. Schwarzenberg und L. v. Pebal*) fanden die procentische Zusammensetzung des in Rede stehenden Kobaltoxydes, bereitet durch Schmelzen mit Aetzkali, wie folgt :

	Schwarzenberg				Pebal		
	1.	2.	3.	4.	1.	2.	3.
	130°	100°	100°	100°	100°	100°	100°
Co	57,23	57,48	55,55	56,39	56,47	57,85	58,27
O	15,52	15,59	15,06	15,29	15,32	15,68	15,79
O	10,90	10,46	10,56	10,87	10,52	10,69	9,66 **)
KO	12,71	10,62	13,96	11,55	14,71	—	11,19
HO	3,46	5,80	4,34	6,11	—	—	2,52
Ag	—***)	—	—	—	2,34	—	1,71
O	—	—	—	—	0,17	—	0,12
	99,82	99,95	99,47	99,87	99,53		99,26.

Nach allen diesen Versuchen kann die Existenz einer Oxydationsstufe Co_3O_5 nicht mehr bezweifelt werden. Dieselbe

*) Herr Prof. v. Pebal hat sich sogleich nach dem Erscheinen der Schwarzenberg'schen Arbeit in den Annalen im Frühjahr dieses Jahres im Laboratorium zu Heidelberg mit der Wiederholung der Versuche beschäftigt und seine Resultate in den Sitzungsberichten der Academie der Wissenschaften zu Wien, math.-naturw. Klasse XXI, 169 (auch in diesen Annalen C, 257) veröffentlicht. Er theilte mir zu Ostern bereits mündlich mit, dafs er das Verhältnifs des Kobalts zum Sauerstoff wie 3 : 5 gefunden habe.

**) Wegen undichten Verschlusses des Apparates etwas zu niedrig.

***) Das gefundene Silber ist in Abzug gebracht.

bildet sich beim Schmelzen mit Aetzalkalien an der Luft, mit Aetzalkalien und chlorsaurem Kali oder Salpeter. Steigt bei diesen Operationen die Temperatur über einen gewissen Punkt oder wird die Schmelzung sehr lange fortgesetzt, so erhält man Co_2O_3 (Nr. 2 u. 11) oder Mischungen desselben mit Co_3O_5 (Nr. 3, 6, 8 u. 12). Einmal wurde auch die Oxydationsstufe Co_3O_4 (Nr. 5) erhalten. Beim Schmelzen mit Salpeter allein in hoher Temperatur bildet sich Co_2O_3, eben so beim Einleiten von Cl in frisch gefälltes Kobaltoxydulhydrat bei Gegenwart von concentrirter Kalilauge. Wenn die Temperatur bei der Schmelzung zu hoch steigt, so scheint Co_3O_5 zurückgeführt zu werden in Co_2O_3. — Das gebildete Kobaltoxyd, Co_3O_5, ist zu keiner Zeit in dem schmelzenden Aetzkali aufgelöst, wie Schwarzenberg glaubt, und seine Ausscheidung findet nicht in dem Mafse statt, wie sich Kaliumhyperoxyd bildet. Wenn man Kobaltoxyduloxyd oder kohlensaures Kobaltoxydul mit Aetzkali schmilzt, was nicht mehr als ein Aequivalent Wasser enthält, so erscheint die geschmolzene Masse von Anfang an niemals klar und durchsichtig. Es ist eine gewisse Zeit erforderlich, bis sich die neue Oxydationsstufe des Kobalts gebildet hat und eine weitere, bis sie sich in wahrnehmbaren Krystallen ausscheidet. Die Ausscheidung einzelner Krystallblättchen beginnt wenig Augenblicke nachdem man das Kobaltoxyd in schmelzendes Aetzkali eingetragen hat. Sie erscheinen flimmernd an der Oberfläche der geschmolzenen Masse, die in stetiger, ruhiger Bewegung ist. Ihre Menge nimmt rasch zu und die grofsen setzen sich auf dem Boden des Tiegels ab. Während des Erkaltens findet keine Bildung und Ausscheidung von Krystallen statt. Unterbricht man zur Zeit, wo die ersten Krystallblättchen erscheinen, die Schmelzung, so löst sich die Masse mit höchst geringer Sauerstoffentwickelung auf; der gröfste Theil des Kaliums ist noch als Kali vorhanden und die Bil-

dung der kleinen Menge von Kaliumhyperoxyd kann unmöglich der Grund von der Ausscheidung der Krystalle sein.

Die Form, so wie die übrigen Eigenschaften der Krystalle fand ich ganz so, wie sie Schwarzenberg angegeben hat.

Durch lange fortgesetztes Waschen, rascher durch Auskochen mit Wasser, kann man der sogenannten Kobaltsäure den gröfseren Theil des Kali's entziehen, vollständig aber ist es nicht möglich. Das Verhältnifs des Kobalts zum Sauerstoff wird durch Kochen mit Wasser nicht geändert.

Wenn man wohl ausgebildete Krystalle eine Zeit lang mit kaltem Wasser ausgewaschen hat, so tritt ein Punkt ein, wo das Waschwasser kein Alkali mehr enthält und wo die feuchten Krystalle, auf Curcumapapier gelegt, dieses nicht mehr bräunen. Läfst man aber die Krystalle über Nacht mit etwas Wasser in Berührung, so enthält dasselbe am folgenden Morgen Alkali und Curcumapapier wird nun gebräunt. Wenn man die kalt ausgewaschenen Krystalle mit Wasser kocht, so tritt ebenfalls wieder alkalische Reaction ein. Diese wird, je öfter man das Wasser erneuert, immer schwächer und schwächer, aber um sie ganz verschwinden zu machen mufs man sehr oft frisches Wasser aufgiefsen.

Durch verdünnte Säure wird das Kali ebenfalls entzogen; aber es wirkt dieselbe auch auf die sogenannte Kobaltsäure. Wenn man diese längere Zeit mit Salpetersäure von verschiedener Concentration, zum Theil sehr stark verdünnt, auswascht, digerirt oder kocht, so geht Kobaltoxydulsalz in Lösung und man beobachtet Sauerstoffgasentwickelung. Co_3O_5 und Co_2O_3 scheinen sich dabei nicht direct in CoO zu verwandeln, sondern zuerst in die Oxydationsstufe Co_3O_4, denn der Theil der beiden obigen Oxyde, welcher sich nicht gelöst hat, enthält weniger Sauerstoff als die ursprüngliche Verbindung. Selbst wenn man wiederholt und so oft mit

Salpetersäure gekocht hat, dafs der gröfste Theil des Kobaltoxydes sich gelöst hat, so enthält der Rückstand noch immer Alkali. Diefs ist ein Beweis, mit welch' aufserordentlicher Affinität die letzten Procente des Alkali's zurückgehalten werden. Und doch wird es auf der andern Seite kaum möglich sein, eine Verbindung von Co_2O_3 mit Alkalien in nicht wechselnden Mengenverhältnissen herzustellen, weil dieselbe durch Wasser eine fortschreitende Zersetzung erleidet.

Fremy*) hat gefunden, dafs das durch überschüssiges fixes Alkali gefällte rosenfarbige Kobaltoxydulhydrat stets eine beträchtliche Menge von dem zur Fällung benutzten Alkali enthält, und Fresenius**), die Angabe Fremy's bestätigend, dafs selbst dem Kobaltmetall, welches aus einem solchen Niederschlage durch Wasserstoffgas reducirt wurde, aufserordentlich schwierig das Alkali entzogen werden kann. Der geglühten Verbindung, welche der Formel Co_3O_4 entspricht, kann, wie ich bereits früher hervorgehoben, das Alkali nicht vollständig entzogen werden.

Jeder Chemiker weifs, dafs es beinahe unmöglich ist, Eisenoxyd, welches durch einen Ueberschufs von fixem Alkali gefällt worden ist, vollkommen von dem Fällungsmittel durch Waschen zu befreien.

Eisenoxyd treibt, mit kohlensaurem Natron geschmolzen, Kohlensäure aus; es geht eine Verbindung mit dem Natron ein, die aber beim Lösen der Schmelze in Wasser wieder zersetzt wird. Bleihyperoxyd bildet mit Kali eine krystallinische Verbindung, die von Kalilauge nicht verändert wird, der aber Wasser das Alkali entzieht.

Die Verbindungen der Mangansäure und Eisensäure mit Alkalien sind in Wasser löslich.

---

*) Jahresber. von Liebig u. Kopp, 1852, 402.

**) Quantitative Analyse, 3. Aufl., 162.

Wenn man diese und ähnliche Verhältnisse ins Auge fafst, so glaube ich nicht, dafs man die Schwarzenberg'sche Verbindung kobaltsaures Kali nennen darf. Es scheint mir richtiger zu sein, sie als ein Hyperoxyd zu betrachten, dem die Eigenschaft zukommt, sich mit Basen zu verbinden, welche Verbindungen aber, wie man viele Fälle kennt, durch Wasser eine fortschreitende Zersetzung erleiden. In Betreff des Wassergehaltes finden zwischen den Resultaten von Pebal einerseits und denen von Schwarzenberg und mir andererseits Verschiedenheiten statt. Während Pebal in einer bei 100° getrockneten Verbindung, welche 14,7 pC. KO enthielt, gar kein Wasser fand, ergab ihm die Analyse desselben Körpers von anderer Darstellung 11,2 pC. KO und 2,5 pC. Wasser. Schwarzenberg und ich dagegen fanden in der bei 100° getrockneten Substanz von 4,3 bis 6,6 pC. Wasser. Dieser Wassergehalt ist nicht zufällig, veranlafst durch unvollständiges Austrocknen; er gehört offenbar zur Constitution der Verbindung. Vergleicht man die Schwarzenberg'schen Analysen 2, 3 und 4 und die meinigen 1, 6 und 7, alle angestellt mit bei 100° getrockneter Substanz, so wird man wahrnehmen, dafs sie nicht viel von der Formel $3\,Co_3O_5$, KO, 3HO abweichen, welche verlangt :

Co	57,75
O	15,67
O	10,44
KO	10,27
HO	5,87.

Es scheint, wie Schwarzenberg bereits hervorgehoben, mit zunehmendem Kaligehalt eine Abnahme des Wassergehaltes und umgekehrt stattzufinden. Wenn unsere Resultate in dieser Beziehung von denen Pebal's abweichen, so ist der Grund theilweise wohl die leichte Zerlegbarkeit der Kaliverbindung durch Wasser und theilweise die Entstehung verschiedener Verbindungen je nach modificirten Umständen bei der Bildung.

Analyse des Phosphorits von Amberg und Jodgehalt desselben;

von *Demselben* *).

Bei Amberg kommt im Jurakalk nesterweise ein Apatit in nierenförmigen, stalaktitischen Massen mit strahlig-faseriger Textur vor. Er ist gelblichweifs; manche Stücke sind ockergelb, gelblichbraun und rothbraun gefleckt. Er ist nicht hart, man kann ihn leicht zu einem kreideartigen Pulver zerreiben.

Die hohe Wichtigkeit dieses Minerals für die Agrikultur war die nächste Veranlassung, dafs ich im Auftrage des General-Comités der landwirthschaftlichen Vereine von Bayern eine Untersuchung desselben anstellte, um seinen Gehalt an Phosphorsäure und Basen, so wie die Quantität von Schwefelsäure zu ermitteln, die zur Aufschliefsung erforderlich ist.

Es wurden 25 Pfund Mineral zusammengestofsen und daraus die Proben zu einer Bauschanalyse gezogen. Eine andere Analyse von weifsen reinen Stücken ergab das danebenstehende Resultat :

	Bauschanalyse	Weifse Stücke
Fe_2O_3	3,39	0,90
CaO	49,87	52,21
MgO	0,27	0,09
NaO	0,25	0,27
KO	0,35	0,39
PO_5	36,72	39,57
CO_2	1,48	2,78
F	1,59	1,90
Bergart u. SiO_2	3,97	1,96
HO	0,85	—
	98,74	100,07.

*) Aus der Zeitschrift des landwirthschaftlichen Vereins in Bayern, Februarheft 1856.

Die erste Analyse ergab 79,88 pC. dreibasisch-phosphorsauren Kalk und 3,28 pC. Fluorcalcium, die zweite 84,12 pC. und 3,92 pC. Der Apatit nach der Formel :

$$3\ CaO,\ PO_5 + CaF$$

enthält 7,69 CaF

92,31 $3\ CaO,\ PO_5$.

Zur Bestimmung des Fluors wurde das fein geriebene Mineral mit Kieselsäure, wie sie bei der Darstellung von Kieselfluorwasserstoff erhalten wird, innig gemischt und in einem Will-Fresenius'schen Apparat mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt. Ich kann mir nicht verhehlen, dafs diese Methode nur ein annäherungsweise richtiges Resultat gab, aber ich wufste sie durch keine bessere zu ersetzen. Die Kohlensäure wurde durch Austreiben mittelst verdünnter Salpetersäure in einem geeigneten Apparate bestimmt.

Der Gehalt des Minerals an Chlor ist so gering, dafs eine quantitative Bestimmung nicht möglich war.

Als man zur Nachweisung des Fluors etwa 50 Grm. des fein gepulverten Minerals mit einer entsprechenden Menge von Glaspulver und Schwefelsäure erhitzte, färbte sich nach einiger Zeit das Innere des Kolbens durch den characteristischen Dampf des Jodes schwach violett. Mit Stärkekleister bestrichene Papierstreifen wurden beim Hineinhalten sogleich blau. Dieser Versuch wurde mehrmals wiederholt, nachdem man sich vorher von der Abwesenheit des Jodes in der Schwefelsäure und dem Glaspulver überzeugt hatte. Es ist somit die Gegenwart des Jodes in dem Phosphorit von Amberg erwiesen.

Ich habe es bis jetzt noch nicht versucht, das Jod quantitativ zu bestimmen, obwohl seine Menge so bedeutend ist, dafs Herr Professor v. Liebig das Auftreten der violetten Dämpfe als Collegienversuch zeigt.

Herr A. Müller theilt in der Zeitschrift für deutsche Landwirthe (Juniheft 1856) eine Analyse vom Amberger Phosphorit mit und hebt als besonders interessant den Gehalt an Jod hervor, eine Thatsache, die ich bereits im Januar gefunden habe. Er hatte Kenntnifs von meiner Analyse, denn er sagt, dafs nach einer von Hrn. Mayer ausgeführten Analyse der Gehalt des Amberger Phosphorits an dreibasisch-phosphorsaurem Kalk 79,88 pC. beträgt.

Im LXXXIX. Band dieser Annalen hat Prof. v. Gorup-Besanez eine in seinem Laboratorium durch Schröder ausgeführte Analyse eines Minerals, angeblich von Amberg, abdrucken lassen, nach welcher dasselbe mit dem von Bromeis untersuchten Osteolith der Wetterau die gröfste Aehnlichkeit hat. Diefs Mineral enthielt kein Fluor, unterscheidet sich also wesentlich von demjenigen, welches ich untersucht habe, und Prof. v. Gorup-Besanez theilt mir brieflich mit, dafs Herr Th. Martius, von dem er dasselbe erhielt, sich in der Angabe des Fundortes jenes Minerals geirrt habe, dafs dasselbe *wahrscheinlich* von Redwitz stamme.

Vermischte Beobachtungen;

von *D. K. Tuttle* aus New-Jersey.

I. Ueber die Bildung von salpetriger Säure aus Ammoniak *).

Prof. Wöhler, unter dessen Leitung ich diese und die folgenden kleinen Untersuchungen gemacht habe, übergab

---

*) In Bezug auf das, was Prof. Schönbein so eben über denselben Gegenstand publicirt hat, glaube ich bemerken zu müssen, dafs ich

mir, zur näheren Ausmittelung des Vorganges, die blaue Auflösung, die bekanntlich entsteht, wenn metallisches Kupfer mit Ammoniak und Luft in Berührung ist. Sie war zufällig mehrere Monate lang offen stehen geblieben und war zu einer Masse eingetrocknet, die wie kohlensaures Kupferoxyd aussah. Als diese mit Salzsäure übergossen wurde, brauste sie stark auf, indem sich aber zugleich in Menge rothe Dämpfe von salpetriger Säure entwickelten. Diese merkwürdige Erscheinung liefs vermuthen, dafs sich in diesem Falle die salpetrige Säure aus dem Stickstoff von Ammoniak gebildet habe, eine Vermuthung, die sich durch die folgenden Versuche vollkommen bestätigt hat.

Fein geschnittene Spähne von blankem, sehr dünnem Kupferblech wurden in einer Schaale mit so viel concentrirtem Ammoniak übergossen, dafs sie gleichzeitig noch mit der Luft in Berührung blieben. Das Ammoniak war frei von salpetriger oder Salpetersäure. Die Schaale wurde mit einer Glasglocke überdeckt und blieb mehrere Tage lang stehen. Die entstandene tiefblaue Flüssigkeit wurde dann durch Erwärmen vom überschüssigen Ammoniak befreit, mit geprüfter reiner Schwefelsäure versetzt und destillirt, indem die Dämpfe in reiner Kalkmilch aufgefangen wurden. Aus dieser wurde durch Kohlensäure alles freie Kalkhydrat gefällt, die Flüssigkeit filtrirt und vorsichtig zur Trockne verdunstet. Es blieb eine kleine Menge eines farblosen, zerfliefslichen Salzes zurück, welches sich wie salpetrigsaurer Kalk verhielt. Mit Schwefelsäure entwickelte es eine Menge gelbrother Dämpfe von salpetriger Säure.

---

meine Beobachtung schon im Mai vorigen Jahres gemacht habe. Als Prof. Schönbein im Laufe des Sommers in Göttingen war und ihm bei Gelegenheit von Versuchen, die er über das Ozon zeigte, diese Bildungsweise der salpetrigen Säure mitgetheilt wurde, war sie ihm noch nicht bekannt. Tuttle.

Eine an salpetriger Säure reichere Flüssigkeit wurde erhalten, als Ammoniak durch einen mit einem Asbestpfropfen lose verschlossenen und mit feinen blanken Kupferblechstreifen gefüllten Trichter fliefsen gelassen und die ablaufende Flüssigkeit wiederholt auf das Kupfer zurückgegeben wurde.

Ein gleiches, wiewohl nicht besseres Resultat wurde erhalten, als durch ein langes, mit blanken Kupferblechstreifen gefülltes Glasrohr ein Gemenge von Luft, Wasserdampf und Ammoniakgas geleitet wurde, dadurch erhalten, dafs man Luft aus einem Gasometer durch mäfsig starkes und erwärmtes Ammoniak streichen liefs, wobei das allmälige Fortschreiten der Einwirkung gut zu beobachten war.

Um zu entscheiden, ob die Bildung der salpetrigen Säure vielleicht erst nach der Oxydation des Kupfers vor sich geht, bereitete ich eine Lösung von Kupferoxydhydrat in Ammoniak und liefs dieselbe einige Wochen lang an der Luft stehen. In diesem Falle aber war keine Spur von salpetriger Säure zu entdecken.

Dagegen bildeten sich Spuren dieser Säure, als eine farblose Auflösung von Kupferoxydul dem Einflufs der Luft ausgesetzt und dabei, wie bekannt, blau wurde. Die Menge von gebildeter salpetriger Säure war aber so klein, dafs sie nur mit Hülfe von Jodkalium-Stärkepapier entdeckt werden konnte. Es ist also klar, dafs die Oxydation des Ammoniaks gleichzeitig mit der des Kupfers stattfindet und von dieser bedingt wird. Nach Schönbein müfste man annehmen, dafs hierbei das Kupfer den Sauerstoff der Luft in Ozon verwandelt.

II. Ueber Amid-Verbindungen des Molybdäns.

Die grofse Aehnlichkeit zwischen Wolfram und Molybdän machte es wahrscheinlich, dafs letzteres ähnliche Verbin-

dungen mit dem Stickstoff bilden werde, wie sie von Wöhler bei dem Wolfram aufgefunden worden sind *). Diefs gab Veranlassung zu den folgenden Versuchen.

Reine, sublimirte Molybdänsäure wurde in einem Glasrohr in einem Strom von getrocknetem Ammoniakgas bis fast zum Glühen erhitzt, so lange als sich noch Wasser bildete. Die Krystalle waren hierbei, ohne Aenderung der Form, dunkel purpurfarben, zum Theil schwarz, halb metallglänzend geworden. Zur Ausziehung eines etwaigen Restes von unveränderter Molybdänsäure wurde die Substanz mit concentrirtem Ammoniak digerirt, ausgewaschen und getrocknet.

Mit Kalilauge übergossen entwickelte sie kein Ammoniak; dagegen mit Kalihydrat geschmolzen entwickelte sie, indem sich farbloses molybdänsaures Kali bildete, eine grofse Menge Ammoniak. In einem Strom von trockenem Wasserstoffgas zum Glühen erhitzt, gab sie Ammoniakgas, zugleich aber auch Wasser, zum Beweis, dafs sie noch Sauerstoff enthielt.

Als Molybdänsäure bis zum vollen Rothglühen in Ammoniakgas erhitzt wurde, wurde sie vollständig zu Metall reducirt, welches, wie das Wolfram, die Eigenschaft hatte, das Ammoniakgas mit grofser Leichtigkeit in Stickgas und Wasserstoffgas zu zerlegen.

Der Molybdängehalt in dem bei dem ersten Versuch erhaltenen Körper wurde dadurch bestimmt, dafs derselbe durch Erhitzen in einem Strom von Sauerstoffgas in Molybdänsäure verwandelt und diese gewogen wurde. Durch einen Pfropf von Asbest im Rohr wurde ein Verlust durch sich verflüchtigende Molybdänsäure verhütet. Hierbei zeigte sich eine kleine Menge Wasser. Es wurden 92,9 pC. Molybdänsäure gefunden. Diefs stimmt mit einem Stickstoff-Molybdän von der Formel Mo^4N, welche 93 pC. voraussetzt. Wahrschein-

*) Diese Annalen LXXIII, 190.

licher ist es, dafs die Verbindung eigentlich aus Mo^3N besteht, aber metallisches Molybdän eingemengt enthält. Bei Versuchen mit Anwendung etwas höherer Temperaturen wurden nur 77,9 und 73 pC. Molybdän und 0,18 pC. Wasserstoff erhalten. Eben so wenig wurde ein constantes Resultat durch Erhitzen von molybdänsaurem Ammoniak in Ammoniakgas erhalten.

Ich bereitete nun den Körper, den man bisher für Molybdänoxyd gehalten hatte, der aber nach der Analogie mit dem ähnlich gebildeten beim Wolfram *) sehr wahrscheinlich eine Stickstoffverbindung sein mufste, auf die Weise, dafs ich ein Gemenge von molybdänsaurem Ammoniak und Salmiak in einem Tiegel unter einer Decke von Kochsalz zusammenschmolz. Die erhaltene schwarze Masse wurde abwechselnd mit Wasser, verdünnter Kalilauge und Salzsäure behandelt, gut ausgewaschen und getrocknet. Das Product war ein bläulich-schwarzes Pulver, welches beim Schmelzen mit Kalihydrat eine beträchtliche Menge Ammoniak entwickelte. Es war aber offenbar ein oxydhaltiges Gemenge, welches im Mittel 80 pC. Molybdän und aufser dem Stickstoff und Sauerstoff auffallender Weise auch noch Wasserstoff enthielt **).

Als ich Molybdänchlorid, $MoCl^2$, in trockenem Ammoniakgas bei einer Temperatur erhitzte, die eben hinreichend war, den gebildeten Salmiak zu verflüchtigen, erhielt ich eine schwarze, zusammengesinterte, am Glase metallisch glänzende Masse, ganz gleich der mit Wolframchlorid erhaltenen. Dieser Körper entwickelt mit Kalilauge kein Ammoniak, dessen Bildung sich aber sogleich in Menge zeigt, wenn er mit Kalihydrat geschmolzen wird. Von Salzsäure wird er nicht verändert, von Salpetersäure aber wird er sogleich zu Molybdänsäure aufgelöst. Eben so wird er unter Stickgas-

---

*) A. a. O. S. 197.

**) Vgl. a. a. O. das S. 197 über Wolfram angegebene.

entwickelung von unterchlorigsaurem Natron aufgelöst. An der Luft erhitzt entzündet er sich und verglimmt zu Molybdänsäure. In einer Röhre zum Glühen erhitzt entwickelt er Ammoniak. Bei der Analyse, durch Verbrennung in Sauerstoffgas, bildet sich Wasser. Es wurden darin 82,83 pC. Molybdän gefunden. Wäre er blofs Stickstoff-Molybdän nach der Formel Mo^3N, so müfste er 90,7 pC. Metall enthalten. Er ist also wahrscheinlich der auf gleiche Weise gebildeten Wolframverbindung analog zusammengesetzt $= Mo^2N + MoNH^2$, welche Formel 82,1 pC. Metall voraussetzt.

III. Ueber Bereitung des Aethylamins aus Harnstoff.

Die Schwierigkeit der Darstellung des Aethylamins hat bisher seine Anwendung bei chemischen Untersuchungen bedeutend beschränkt, und der Mangel einer Methode, nach der es leichter und in gröfserer Menge erhalten werden könnte, als bisher, hat sich längst fühlbar gemacht.

In der Aussicht, dieses Ziel zu erreichen, habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, von denen einige ziemlich erfolgreich waren, indem sie zu einem Verfahren führten, nach dem bedeutende Mengen von Aethylamin aus Materialien bereitet werden können, die jedem Chemiker zugänglich sind.

Cyansaures Kali wurde zuerst aus Blutlaugensalz dargestellt, die rohe Masse mit schwefelweinsaurem Kalk und Kalkhydrat gemischt und die Mischung in einer Retorte erhitzt, deren Vorlage Salzsäure enthielt. Der Inhalt der Vorlage wurde dann zur Trockne verdampft und der Rückstand mit einer Mischung von Alkohol und Aether ausgezogen, um den Salmiak zu trennen. Die Lösung lieferte ein zerfliefsliches Salz. Dieses wurde mit einem Alkali behandelt und das entwickelte Gas durch Aetzkali getrocknet und durch

eine Kältemischung condensirt. Auf diese Weise wurde eine Flüssigkeit erhalten, die alle Eigenschaften des Aethylamins hatte.

Die besten Resultate wurden indessen erhalten durch Erhitzen einer Mischung von Harnstoff, Aetzkalk und schwefelweinsaurem Kalk.

Harnstoff wurde mit etwa 5 Theilen schwefelweinsaurem Kalk und einem Ueberschufs von Aetzkalk gemischt und die Mischung wie vorher in einer Retorte erhitzt, deren Vorlage Salzsäure enthielt. Der Abdampfrückstand des Inhalts der Vorlage gab nach der Trennung vom Salmiak ein zerfliefsliches Chlorid, welches bei der Zersetzung durch ein Alkali ein brennbares Gas lieferte, das den starken Geruch des Aethylamins besafs.

Durch Condensation einer Quantität des getrockneten Gases in einer Kältemischung wurde eine klare Flüssigkeit erhalten, die bei gewöhnlicher Temperatur zu kochen begann und alle physikalischen Eigenschaften des Aethylamins besafs. Das Platinsalz lieferte beim Glühen 38,62 pC. Platin. Die berechnete Menge ist 39,4 pC. Der kleine Unterschied im Resultat ist der geringen Menge des angewandten Salzes zuzuschreiben. Die Bestimmung war übrigens hauptsächlich nur gemacht, um zu ermitteln, ob die Base Aethylamin, Bi- oder Triäthylamin sei, deren Procentgehalte an Platin bedeutend differiren.

Ich habe in der Regel schwefelweinsauren Kalk angewandt und dabei bessere Resultate erhalten, als bei einem Versuch, der mit dem entsprechenden Kalisalz angestellt wurde.

Die Salze müssen ihrer Leichtlöslichkeit wegen wohl getrocknet werden, da eine kleine Menge Wasser hinreicht, sie bei der Mischung in eine teigige Masse zu verwandeln oder gar flüssig zu machen. Aus demselben Grunde ist es zweckmäfsig, erst den Harnstoff mit dem Kalk zu vermischen und dann den schwefelweinsauren Kalk hinzuzufügen.

IV. Ueber Bildung von Phosphorweinsäure bei der Darstellung von Jodäthyl.

Bei der Bereitung von Jodäthyl aus Alkohol, Phosphor und Jod nach den von Frankland angegebenen Verhältnissen bleibt, nachdem das Jodäthyl abdestillirt ist, eine bedeutende Menge einer syrupdicken Flüssigkeit neben dem überschüssigen Phosphor in der Retorte zurück. Sie zeigt eine stark sauere Reaction, die man der Gegenwart von Phosphorsäure zuschrieb. Bei Gelegenheit der Darstellung einer Quantität Jodäthyl hob ich diese Flüssigkeit auf, und da ich es für unwahrscheinlich hielt, dafs unter jenen Umständen freie Phosphorsäure existiren sollte, so verdünnte ich die Flüssigkeit und neutralisirte mit kohlensaurem Baryt. Statt unlöslichen phosphorsauren Baryts erhielt ich eine beträchtliche Menge eines löslichen Salzes, welches nicht leicht zu krystallisiren schien, das aber leicht durch Präcipitation mit Alkohol, in welchem es unlöslich ist, rein zu erhalten war. Eine kleine Menge Alkohol genügte, seine wässerige Lösung trübe zu machen, und das Salz schied sich dann als ein leichtes krystallinisches Pulver aus. Ueber der Spirituslampe erhitzt verbrennt es unter Hinterlassung eines unlöslichen Rückstandes, anscheinend pyrophosphorsauren Baryts.

Eine auf obige Weise erhaltene und bei 100° C. getrocknete Menge des Salzes wurde auf 140° erhitzt, ohne weiter an Gewicht zu verlieren; das Salz ist daher wasserfrei.

0,3505 Grm. in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure gefällt gaben 0,3092 schwefelsauren Baryt, was 57,88 pC. Baryt entsprechen würde. Phosphorweins. Baryt $\begin{matrix} C_4H_5O \\ 2\,BaO \end{matrix} PO_5$ verlangt 58,3 pC.; es kann daher die Identität beider nicht bezweifelt werden. Der nach der Destillation des Jodäthyls bleibende flüssige Rückstand ist daher freie Phosphorwein-

säure, und wenn man ihn, statt wie gewöhnlich geschieht, als werthlos wegzuwerfen, sammelt und mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, so kann man daraus mit Leichtigkeit eine bedeutende Menge des Barytsalzes erhalten.

Ueber Umwandlung von Aldehyden in Alkohole;

von *H. Limpricht.*

Die Auffindung neuer Alkohole oder neuer Methoden zur Darstellung schon bekannter ist von jeher eine Hauptaufgabe der Chemiker gewesen und namentlich in letzter Zeit sind ihre Bestrebungen sehr oft vom Erfolg gekrönt worden. Die Darstellung des Benzalkohols aus dem Bittermandelöl und Toluol von Cannizzaro, des Weingeistes aus dem Elayl von Berthelot, des Allylalkohols aus dem Jodpropylen von Berthelot, Zinin, Cahours und Hofmann, des Glycols, des ersten zweisäurigen Alkohols, von Wurtz, ferner die Untersuchungen über Glycerin und Mannit von Berthelot, zeigen uns so viele Mittel und Wege, die Gruppe der Alkohole zu vervollständigen und machen uns mit so vielen neuen Eigenschaften derselben bekannt, dafs gewifs die Thätigkeit vieler Chemiker auf diesen Gegenstand gerichtet werden wird. — Diefs veranlafst mich, die folgenden Thatsachen schon jetzt mitzutheilen, welche ich ausführlicheren, aber noch nicht vollendeten Untersuchungen entlehne; ich glaube dieses um so mehr thun zu müssen, da im Novemberheft dieser Annalen, Bd. C, S. 238, Buff einige Mittheilungen über Chlorbenzol macht, das in meinem Laboratorium gerade zum Ausgangspunkt der Versuche gedient hat.

Schon im vorigen Sommer unternahm C. Wicke die Untersuchung dieser Verbindung, welche mir zugleich mit einigen anderen dem Laurent'schen Substitutionsgesetz, dafs Sauerstoff nicht durch Chlor substituirt werden könne, zu widersprechen schien. Ich hielt es für die Chlorverbindung eines Kohlenwasserstoffs, dessen Formel $C_{14}H_6, Cl_2$ und nicht $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5Cl_2\\H\end{matrix}\right\}$ zu schreiben sei. Es hat sich herausgestellt, dafs das Chlorbenzol allerdings nicht ein Substitutionsproduct des Bittermandelöls, von dem es in seinen Fundamentaleigenschaften bedeutend abweicht, sondern das Chlorür eines zweisäurigen Alkohols ist, den ich Benzolalkohol zu nennen vorschlage. Die Formel des Chlorbenzols ist $\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\Cl_2\end{matrix}\right\}$, die des Benzolalkohols $\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$; Wurtz hat den ersten zweisäurigen Alkohol entdeckt, der den Gliedern der Fettsäurereihe angehört, der Benzolalkohol ist der erste zweisäurige Alkohol der Gruppe der aromatischen Säuren.

Die Untersuchung des Benzolalkohols wird dadurch bedeutend erschwert, dafs er leicht in Bittermandelöl, von dem er sich nur durch einen Mehrgehalt von 2 HO unterscheidet, übergeht, und die Reindarstellung dieses Alkohols selbst aus seinen Verbindungen ist der Punkt, welcher die Vollendung der Arbeit noch verzögert hat.

Das Benzolchlorür wird nicht von Natrium angegriffen, es kann ohne Zersetzung zu erleiden mit diesem Metall anhaltend gekocht werden. — Concentrirte weingeistige Kalilösung ist in der Kälte ohne Einwirkung darauf, beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 100° entstehen Chlorkalium und Bittermandelöl.

In einer Atmosphäre von trockenem Ammoniakgas läfst sich das Benzolchlorür unzersetzt destilliren, mit wässerigem Ammoniak auf 100° erhitzt bilden sich Salmiak und Bittermandelöl.

Werden Benzolchlorür und Natriumalkoholat — 1 Atom von jenem auf 2 Atome von diesem — in alkoholischer Lösung längere Zeit im verschlossenen Gefäfse im Wasserbade erhitzt, so scheidet sich Chlornatrium ab und ein Doppeläther, Aethyl-Benzoläther, bleibt in der Lösung; man filtrirt vom Chlornatrium, läfst den Weingeist verdunsten und destillirt das zurückbleibende Oel, indem man den bei 211° siedenden Theil desselben für sich auffängt. Der Aethyl-Benzoläther ist ein angenehm nach Rosen riechendes Oel, dessen Analyse genau die Formel $\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4$ ergeben hat.

Bringt man Benzolchlorür mit Silbersalzen zusammen, so erhält man die zusammengesetzten Benzoläther. Besonders leicht rein zu erhalten ist der Essigsäure-Benzoläther. Man mischt etwas mehr als 2 At. essigsaures Silberoxyd mit 1 At. Benzolchlorür in einer Reibschale und bringt das Gemisch schnell in eine Digerirflasche; häufig beginnt die Einwirkung unter starker Wärmeentwickelung von selbst nach einiger Zeit, bei gelindem Erwärmen tritt sie sogleich ein; nach dem Erkalten wird die Masse mit Aether ausgezogen, der Aether abdestillirt, der sauer reagirende ölige Rückstand mit Sodalösung geschüttelt, dann nochmals in Aether gelöst, filtrirt und über Schwefelsäure gestellt; nach 24 Stunden ist die Flüssigkeit zu einer Krystallmasse erstarrt, die man abprefst und aus Aether umkrystallisirt. — Der reine Essigsäure-Benzoläther schiefst in farblosen, ziemlich grofsen Krystallen an, deren Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\(C_4H_3O_2)_2\end{matrix}\right\}O_4$ ist.

Verschiedene Versuche, den Oxalsäure-Benzoläther zu erhalten, schlugen fehl : Oxalsaures Silberoxyd und Benzolchlorür wirken mit der gröfsten Heftigkeit auf einander ein, auch wenn man die rasch bereitete Mischung mit Eis umgiebt oder das Silbersalz in sehr kleinen Portionen in das Benzol-

chlorür einträgt. Andere zusammengesetzte Aether lassen sich dagegen leicht darstellen und ihre Beschreibung wird später folgen.

Als wässeriges Ammoniak mit dem Essigsäure-Benzoläther einige Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt wurde, hatten sich die Krystalle in ein beim Erkalten erstarrendes Oel verwandelt; die ammoniakalische Lösung hinterliefs beim Abdampfen Acetamid, die feste Masse wurde in heifsem Aether gelöst, woraus sie in schönen Krystallen sich wieder absetzte, welche bei der Analyse und Prüfung der Eigenschaften sich als Hydrobenzamid zu erkennen gaben.

Diese Notizen werden vorläufig genügen, die Verwandlung des Bittermandelöls in einen zweisäurigen Alkohol aufser Zweifel zu stellen. Es wird dadurch über viele Eigenschaften der Aldehyde Licht verbreitet, denn mehr oder weniger werden wir dieselben Verhältnisse bei den übrigen mit dem Bittermandelöl verwandten Aldehyden wieder finden. — Das Bittermandelöl scheint nicht nur bei Einwirkung des Phosphorchlorids in eine Verbindung des Benzolalkohols, das Benzolchlorür, überzugehen, sondern auch unter Einflufs anderer Reagentien, und überblickt man aus diesem Gesichtspunkt die zahlreichen Derivate desselben, so lassen sich schon jetzt viele auf einfache Weise mit Wahrscheinlichkeit deuten.

Das Hydrobenzamid scheint Tribenzolamin zu sein :

$$C_{42}H_{18}N_2 = N_2 \left\{\begin{matrix} C_{14}H_6 \\ C_{14}H_6, \\ C_{14}H_6 \end{matrix}\right.$$

wofür auch die Bildung aus Ammoniak und Essigsäure-Benzoläther spricht. Das Stilben hat die Zusammensetzung des Radicals Benzol :

$$C_{28}H_{12} = \left.\begin{matrix} C_{14}H_6 \\ C_{14}H_6 \end{matrix}\right\} ;$$

das Benzoïn ist vielleicht der Benzoläther :

$$C_{28}H_{12}O_4 = \left.\begin{matrix} C_{14}H_6 \\ C_{14}H_6 \end{matrix}\right\} O_4 ;$$

und noch viele andere aus den Formeln hergeleitete Relationen laden zu neuen Untersuchungen dieser Verbindungen ein.

Ueber Leucin und Alanin;

von *Demselben.*

In letzter Zeit sind durch die wichtigen Untersuchungen von Städeler, Frerichs, Gorup-Besanez und Anderen mehrere organische Verbindungen als constante Bestandtheile des thierischen Organismus entdeckt worden, die man früher für pathologische Producte ansah, oder ihr Vorkommen auf wenige Theile des Körpers beschränkt hielt. Diese Entdeckungen werden für die Physiologie erst dann ihren vollen Werth erlangen — worauf auch schon jene Chemiker deuten —, wenn über die *Constitution* der Verbindungen helleres Licht verbreitet ist. — In der jetzigen Zeit ist aber das Interesse der Chemiker mehr durch Arbeiten in Anspruch genommen, die auf die Lösung gewisser theoretischer Fragen Bezug haben, wefshalb der physiologischen Chemie verhältnifsmäfsig wenig Kräfte zugewandt sind. Aufserdem bietet die Untersuchung der hierher gehörenden Stoffe häufig noch dadurch besondere Schwierigkeit, dafs das Material nicht leicht in genügender Menge zu beschaffen ist.

Das Folgende bitte ich aus letzterem Grunde nur als vorläufige Mittheilungen zu betrachten, mit welchen vielleicht dem Einen oder Anderen gedient ist; vollständigere Untersuchungen desselben oder verwandter Gegenstände werde

ich in dem Mafse folgen lassen, als mir Gelegenheit gegeben ist, dieselben auszuführen.

Herr Schwanert, der mit der Untersuchung des Leucins beschäftigt ist, hat dieses in Amylamin und Kohlensäure zerlegt. — Das trockene Leucin in einer kleinen Retorte über freiem Feuer erhitzt, schmilzt bei etwa 170° und liefert zwischen 184 und 200° eine anfangs fast farblose, zuletzt etwas gelb übergehende ölige Flüssigkeit; in der Retorte bleibt nur wenig eines braunen, harzigen, in Wasser unlöslichen Rückstandes. Das Destillat besitzt einen eigenthümlichen, brenzlichen Geruch und erstarrt bei niedriger Temperatur zu einer aus weichen, blätterigen Krystallen bestehenden Masse; es ist in Wasser mit Ausnahme von einigen Oeltropfen löslich, ebenso in Säuren unter Entwickelung von Kohlensäure, und verdampft man die salzsaure Lösung, so erhält man grofse blätterige Krystalle, gemengt mit etwas Salmiak, der bei Behandlung mit absolutem Alkohol zurückbleibt. Die weingeistige Lösung wurde abgedampft, mit concentrirter Kalilauge geschüttelt und die an der Oberfläche sich abscheidende Flüssigkeit nach dem Entwässern mit Kalihydrat mit eingesenktem Thermometer destillirt.

Die schon vorher aus den Eigenschaften der Flüssigkeit geschöpfte Vermuthung, dafs sie Amylamin sei, fand sich durch den Siedepunkt, der bei 95° lag, bestätigt; aufserdem wurde das salzsaure Salz und daraus die Platinverbindung dargestellt, von welcher 0,1985 Grm. (bei 100° getrocknet) beim Glühen 0,0665 Grm. Platin hinterliefsen.

	berechnet	gefunden
$C_{10}H_{13}N$, HCl, $PtCl_2$	33,6 Pt	33,5 Pt.

Diese Methode hat dazu gedient, mehr als eine Unze reines Amylamin aus Leucin — durch Kochen von Horn mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt — zu gewinnen. Da das Leucin bekanntlich auch aus Proteïnsubstanzen beim

Schmelzen mit Kalihydrat entsteht, so war vorauszusehen, dafs unter den Destillationsproducten derselben mit Kali sich Amylamin finden würde, und wirklich gelang es, aus Horn direct 4 bis 5 pC. reines Amylamin zu erhalten.

Etwa 50 Grm. Horn wurden in der Wärme in so viel concentrirter Kalilauge gelöst, dafs die Lösung in der Wärme noch dickflüssig war, und diese wurde dann in einer Glasretorte vorsichtig, um das Ueberschäumen zu verhüten, bis zur Trockne destillirt. Das aus Wasser, Brenzölen, Ammoniak u. s. w. bestehende Destillat wurde mit Salzsäure neutralisirt, im Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit starkem Weingeist ausgezogen, der Auszug wieder verdunstet und dann mit etwas concentrirter Kalilauge destillirt; auf Zusatz einiger Stückchen Kalihydrat schied sich aus dem Destillat das Amylamin ab.

Das Alanin giebt bei trockener Destillation Kohlensäure und Aethylamin. Der Versuch wurde mit kaum 2 Grm. der kostbaren Substanz angestellt, das Destillat in Salzsäure aufgefangen, zur Trockne gebracht und mit absolutem Alkohol ausgezogen; der mit Platinchlorid in der weingeistigen Lösung hervorgebrachte Niederschlag wurde nach dem Trocknen über Schwefelsäure geglüht.

0,200 Grm. hinterliefsen 0,078 Grm. Platin.

	berechnet	gefunden
C_4H_7N, HCl, $PtCl_2$	38,5 Pt	39,0 Pt.

Es ist wohl nicht zu bezweifeln, dafs Glycocoll bei trockener Destillation Methylamin liefern wird. Die Ausführung dieses Versuchs mufs ich einem Andern überlassen, da mir weder Glycocoll noch Hippursäure zu Gebote steht.

Nach dieser und den schon bekannten Metamorphosen des Leucins und homologer Verbindungen eine rationelle Formel aufstellen zu wollen, halte ich für sehr gewagt, denn die neuere Zeit hat uns mit so vielen unerwarteten Ent-

deckungen bekannt gemacht, dafs uns der Grundsatz : „jede Theorie hat nur Gültigkeit für die Zeit, für welche sie aufgestellt wurde“, recht deutlich vor Augen gerückt ist. Am fruchtbringendsten scheint mir das Aufsuchen möglichst vieler Analogieen zu sein, um eine grofse Anzahl von Erscheinungen unter einen gemeinschaftlichen Gesichtspunkt zu bringen.

In der That ist auch schon ein Körper bekannt, der sich unter denselben Umständen ähnlich zersetzt, wie Leucin und Alanin; es ist die Anthranilsäure oder Carbanilsäure, die in höherer Temperatur in Anilin und Kohlensäure zerfällt :

$$\underset{\text{Alanin}}{C_6H_7NO_4} = \underset{\text{Aethylamin}}{C_4H_7N} + C_2O_4$$

$$\underset{\text{Leucin}}{C_{12}H_{13}NO_4} = \underset{\text{Amylamin}}{C_{10}H_{13}N} + C_2O_4$$

$$\underset{\text{Anthranilsäure}}{C_{14}H_7NO_4} = \underset{\text{Anilin.}}{C_{12}H_7N} + C_2O_4$$

Man könnte hiernach in diesen Verbindungen eine ähnliche Anordnung der Elemente annehmen, worauf auch die übrigen Reactionen derselben deuten, die sich einigermafsen gleichen, aber freilich nicht in dem Grade, wie dieses bei homologen Verbindungen der Fall ist. Ich gehe jetzt nicht näher auf diese Vergleichung ein, weil viele dabei aufstofsende Fragen noch nicht experimental geprüft sind und defshalb zu Hypothesen Zuflucht genommen werden müfste.

Jedenfalls bleibt es ein merkwürdiges Factum, dafs aus dem Leucin und Alanin Verbindungen der Alkoholradicale Amyl und Aethyl erhalten werden können, und zwar in so bedeutender Menge — namentlich aus dem Leucin, welches in vollkommen reinem Zustande und bei vorsichtiger Erhitzung fast vollständig in Amylamin und Kohlensäure zerlegt wird —, dafs man sie nicht als secundäre Zersetzungsproducte betrachten kann. — Die Zersetzungen des Leucins und Alanins lassen sich recht gut erklären, wenn man in ihnen die Radicale

Amyl und Aethyl annimmt, aber die Entstehung aus den Aldehyden der Valeriansäure und Essigsäure — wenn die Bildung des Leucins aus Thialdin auch noch unberücksichtigt bleibt, bis sie sich bestätigt hat — widersprechen dieser Annahme.

Welches auch die Constitution dieser Verbindungen sein mag, so ist hier ein neuer Weg gefunden, Säuren in die zu ihnen gehörenden Alkohole überzuführen : Dafs einige Säuren bei Destillation ihrer Salze mit ameisensauren Salzen Aldehyde liefern, hat Piria entdeckt; dafs die Ammoniakverbindungen dieser Aldehyde mit Blausäure und Salzsäure in dem Glycocoll homologe Verbindungen verwandelt werden, hat Strecker nachgewiesen; in dieser Notiz ist die Darstellung der Aminbasen aus dem Alanin und Leucin gezeigt und jene liefern bekanntlich bei Behandlung mit salpetriger Säure die Salpetrigsäure-Aether des Weingeists und Fuselöls.

Zur Kenntnifs der Phosphorsäure-Amide;

von *Hugo Schiff.*

Von der bereits früher von Berzelius angedeuteten und neuerdings von Gerhardt und Laurent wieder in Anregung gebrachten Analogie der Chloride der organischen sauerstoffhaltigen Radicale mit den anorganischen sogenannten Oxychloriden (Acichloride Berz.) ausgehend, schien es mir von Interesse zu sein, zu untersuchen, ob in letzteren wirklich ein in andere Verbindungen übertragbares, zusammengesetztes anorganisches Radical enthalten sei.

Ich eröffnete die Untersuchungen über die Oxychloride mit dem Phosphoroxychlorid, welches nach Gerhardt

und Laurent als das Chlorid des dreibasischen Radicals Phosphoryl, als $\left.\begin{matrix}PO_2\\Cl_3\end{matrix}\right\}$ entsprechend $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}$ zu betrachten ist.

Triphosphamid. — Bringt man nach der Angabe von Wurtz Phosphorylchlorid mit trockenem Ammoniakgas zusammen, so entsteht eine feste weifse Substanz. Ich erhielt diese Substanz durch langsames Zuleiten des Gases zu dem Chloride, welches letztere sich hierbei mäfsig erhitzte. Nachdem man die weifse Masse mehrmals mit dem Glasstab zerstofsen und von Neuem der Einwirkung des Ammoniaks ausgesetzt, läfst man sie noch einige Zeit unter öfterem Umschütteln in dem verschlossenen und mit Ammoniakgas gefüllten Gefäfse und behandelt den Inhalt schliefslich mit Wasser, welches viel Salmiak auflöst und eine schneeweifse unkrystallinische Substanz zurückläfst, welche auf ein Filter gebracht und bis zur Entfernung alles Salmiaks ausgewaschen wird.

Die so erhaltene Verbindung wird durch längeres Kochen mit Wasser, Kalilauge und verdünnten Säuren kaum angegriffen. Sehr schwer zersetzbar ist sie durch längeres Kochen mit starker Salpetersäure oder Salzsäure, leichter durch Königswasser. Von concentrirter Schwefelsäure oder Salpeterschwefelsäure wird sie bei einigem Erwärmen ziemlich leicht gelöst. In der Lösung findet sich Ammoniak und Phosphorsäure. Durch Natronkalk wird die Verbindung nicht vollständig zersetzt. Bei Schmelzen mit Kalihydrat tritt starke Ammoniakentwickelung ein; die Schmelze enthält phosphorsaures Kali, kein Chlorkalium. Wird die Substanz für sich bei möglichstem Luftabschlufs erhitzt, so entweicht ebenfalls viel Ammoniakgas und es bleibt eine graue Substanz, welche mit Kalihydrat geschmolzen wieder Ammoniak ausgiebt und phosphorsaures Salz im Rückstande läfst.

0,604 Grm. (I.) und 0,456 Grm. (II.) wurden in einem verschlossenen Porcellantiegel erhitzt, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelte.

	I.	II.	in 100 Th.
Es betrug der Rückstand	0,386	0,290	63,75
„ „ „ Ammoniakverlust	0,218	0,166	36,25
	0,604	0,456	100,00.

Zur Bestimmung des Phosphors wurden 0,576 Grm. in heifser Schwefelsäure aufgelöst, allenfallsige niedere Säuerungsstufen des Phosphors mittelst Salpeter oxydirt, die neutralisirte Lösung mit Ammoniak und Salmiak versetzt und mit schwefelsaurer Magnesia gefällt. Es wurden so 0,679 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia erhalten, entsprechend 0,189 Grm. oder 32,8 pC. Phosphor.

Der Stickstoff wurde auf die Weise bestimmt, dafs ich eine abgewogene Menge in einem tubulirten Retörtchen mit Kalihydrat schmolz. Durch vorsichtiges Erhitzen wurde alles Spritzen vermieden. Das Ammoniak wurde wie gewöhnlich aufgefangen und zuletzt durch ein im Tubulus angebrachtes Röhrchen, dessen Spitze abgekneipt wurde, Luft durch den Apparat gesaugt.

0,066 Grm. gaben bei dieser Behandlung 0,0301 Grm. oder 45,6 pC. N.

Die bei der Stickstoffbestimmung in der Retorte gebliebene Schmelze wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure neutralisirt und zur Entfernung der Kieselsäure zur Trockne abgedampft. Der mit Wasser aufgenommene Rückstand wurde mit Magnesiasalz gefällt. Die angewandten 0,066 Grm. Substanz gaben 0,077 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,0215 Grm. oder 32,57 pC. Phosphor.

Wenn wir die Zersetzung des Chlorids mit dem Ammoniak durch die Formel :

$$PO_2Cl_3 + 6\ NH_3 = 3\ NH_4Cl + N_3H_6PO_2$$

ausdrücken, so erhalten wir für letztere Verbindung die folgenden Zahlenwerthe :

	Berechnet		Gefunden	
3 N	42,0	44,1	45,60	—
6 H	6,0	6,3	—	—
1 P	31,4	32,9	32,57	32,8
2 O	16,0	16,7	—	—
	95,4	100,0.		

Diese Verbindung ist als das vom Typus N_3H_9 derivirende Amid der dreibasischen Phosphorsäure, als $N_3\left\{\begin{matrix}PO_2\\H_3\\H_3\end{matrix}\right.$ zu betrachten und entspricht dem neutralen (dem sogenannten basischen) phosphorsauren Ammoniak minus 6 Aeq. Wasser :

$$\left.\begin{matrix}PO_2\\(NH_4)_3\end{matrix}\right\}O_6 - 6\ HO = N_3\left\{\begin{matrix}PO_2\\H_6\end{matrix}\right..$$

Triphenylphosphamid. — Bringt man Phosphorylchlorid mit wasserfreiem Anilin zusammen, so wird das Ganze sogleich in eine feste weifse Masse umgewandelt. Zur Vervollständigung der Reaction wird die weifse Masse etwas erwärmt. Nach dem Erkalten wird Wasser zugegeben, welches salzsaures Anilin auflöst und das Anilamid als weifse Masse zurückläfst.

Diese Substanz ist viel leichter zersetzbar als das Triphosphamid. Beim Erhitzen entweicht eine ölige Substanz (Anilin ?) und der Rückstand scheint aus demselben Körper zu bestehen, der unter gleichen Verhältnissen aus dem Triphosphamid entsteht. — Die neutralisirte schwefelsaure Lösung giebt die Reaction auf Anilin. Mit Kali geschmolzen tritt Anilingeruch auf und es bleibt phosphorsaures Alkali.

0,312 Grm. gaben 0,105 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,0296 Grm. oder 9,5 pC. Phosphor. Die Formel $N_3\left\{\begin{matrix}PO_2\\(C_6H_5)_3\\H_3\end{matrix}\right.$ würde 9,7 pC. P verlangen. Die Verbindung entsteht nach der Gleichung :

$$PO_2Cl_3 + 6\ N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right. = 3\ N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}Cl + N_3\left\{\begin{matrix}PO_2\\3\ C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right. .$$

Trinaphtylphosphamid. — Wird Naphtylamin mit Phosphorylchlorid in zugeschmolzener Röhre im Wasserbade erwärmt, so tritt Reaction ein und es bildet sich eine feste Masse. Kaltes Wasser zieht Chlornaphtylammonium aus derselben aus und hinterläfst eine gefärbte, leicht zersetzbare Substanz. Beim Schmelzen mit Kali entweicht Naphtylamin und es bleibt phosphorsaures Kali. Die Lösung in Säuren giebt die Naphtylaminreaction. Der Analogie nach scheint diefs die Verbindung $N_3\left\{\begin{matrix}PO_2\\3\ C_{10}H_7\\H_3\end{matrix}\right.$ zu sein.

Sulfotriphosphamid. — Behandelt man Sulfophosphorylchlorid PS_2Cl_3 mit Ammoniakgas, so entsteht ebenfalls eine weifse Masse, welche durch kaltes Wasser sehr bald, durch heifses Wasser sogleich unter Schwefelwasserstoffentwickelung zersetzt wird. Weingeist zieht Salmiak aus, zersetzt indessen auch immer einen kleinen Theil des Amids, so dafs es mir nicht gelang, eine zur Analyse geeignete Substanz zu erhalten. Die weifse Masse scheint neben Salmiak die dem Triphosphamid entsprechende Schwefelverbindung $N_3\left\{\begin{matrix}PS_2\\H_3\\H_3\end{matrix}\right.$ zu enthalten. Beim Erhitzen bei Luftabschlufs entweicht aufser Salmiak Ammoniakgas und es bleibt eine weifse, schwer zersetzbare Substanz.

Sulfotriphenylphosphamid. — In der durch Zusammenbringen von Sulfophosphorylchlorid mit Anilin sogleich entstehenden weifsen Masse scheint neben salzsaurem Anilin sich die Verbindung $N_3\left\{\begin{matrix}PS_2\\3\ C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right.$ zu befinden. Beide Substanzen sind nicht von einander zu trennen.

Biphosphamid. — Das sich auf 2 Aeq. Ammoniak beziehende und dem saueren (dem s. g. neutralen) phosphorsauren Ammoniak entsprechende Amid $N_2\left\{\begin{matrix}PO_2\\H_3\end{matrix}\right.$ ist von Gerhardt dargestellt und Phosphamid genannt worden. Liebig und Wöhler hatten es bereits früher als Phosphorstickstoffbihydrat in die Wissenschaft eingeführt. Es ist mir nicht gelungen, diese Verbindung durch schwächeres Erhitzen des Triphosphamids darzustellen.

Monophosphamid. — Beim Erhitzen des Triphosphamids bei Luftabschlufs entweichen 2 Aeq. Ammoniak und es bleibt das dem Typus NH_3 angehörige und dem zweifach-sauren (dem s. g. sauren) phosphorsauren Ammoniak — 6 HO entsprechende Amid :

$$N_3\left\{\begin{matrix}PO_2\\H_3\\H_3\end{matrix}\right. - 2\,NH_3 = N\{PO_2.$$

Hierbei müfste ein Ammoniakverlust von 35,7 pC. statthaben. Die oben gefundenen Werthe 36,09 und 36,42 pC. geben einen mittleren Verlust von 36,25 pC. Ammoniak.

0,216 Grm. in concentrirter heifser Schwefelsäure gelöst, gaben 0,379 Grm. Magnesiasalz, entsprechend 0,106 Grm. oder 49,08 pC. Phosphor, während die Formel NPO_2 51,1 pC. P verlangt.

Das Monophosphamid ist fast noch unangreifbarer als das Triphosphamid. Es wird durch Schmelzen mit Kali unter Ammoniakentwickelung zersetzt, schwer zersetzbar ist es durch Natronkalk. Diese Verbindung wurde schon früher von Gerhardt durch Erhitzung der vorhergehenden Verbindung erhalten und Biphosphamid genannt.

Der Borstickstoff scheint das dem Monophosphamid analoge Glied der dreibasischen Borsäure zu sein :

$$\left.\begin{matrix}B\\H_2,\ NH_4\end{matrix}\right\}O_6 - 6\,HO = NB.$$

Ich konnte indessen das Monophosphamid nicht auf ähnliche Weise erhalten.

Wir haben hier eine Reihe von Verbindungen, welche sich nicht als Phosphorsäuren mit drei vertretenen Sauerstoffäquivalenten betrachten lassen, deren Constitution jedoch eine sehr einfache Erklärung zuläfst, wenn wir Erscheinungen zu Hülfe ziehen, die sich uns auf einem anderen Theile des chemischen Gebiets darbieten : wenn wir in diesen Verbindungen ein zusammengesetztes anorganisches Radical PO_2''' welches die Stelle von 3 H vertreten kann, annehmen. Durch diese Annahme würde freilich die Erklärung der organischen Chemie als „Chemie der zusammengesetzten Radicale" einen Stofs erleiden. Aber ist denn diese Unterscheidung nicht veraltet, sind die Grenzen zwischen beiden Gebieten nicht durchbrochen, seitdem die vielen Wechselbeziehungen zwischen denselben aufgefunden sind, seit man uns, unter dem Vorgange Wöhler's, gelehrt hat, organische Verbindungen gleichsam aus den Elementen zusammenzusetzen? Wenn es Berzelius im Jahre 1817 ausgesprochen hat, dafs das über die Verbindungsweise der Grundstoffe in der anorganischen Chemie Bekannte als Leitfaden zur Beurtheilung der organischen Verbindungen dienen solle, und letzterer Theil der Wissenschaft während dieser vierzig Jahre so überaus bedeutende Fortschritte gemacht hat, sollte nun heute die betagte Pflegemutter vom herangewachsenen Zögling nicht dieselbe Unterstützung zurücknehmen dürfen, welche sie ihm vor vierzig Jahren dargeboten hat?

Ich komme nun noch zu einigen Bemerkungen über andere Phosphorverbindungen.

Phospham (s. g. Phosphorstickstoff). — Bei seinen Untersuchungen über diesen Körper hatte H. Rose constant einen kleinen Wasserstoffgehalt gefunden. Er glaubte denselben vernachlässigen zu dürfen und gab der Verbindung die Formel

PN_2, welche eine sehr verwickelte Entstehungsgleichung erfordert. Gerhardt fand bei Wiederholung der Rose'schen Versuche ebenfalls einen Wasserstoffgehalt und stellte daher die Formel PN_2H auf, wonach sich die Entstehung des Körpers einfach erklären läfst und er als $\left.\begin{matrix} PO_2 \\ (NH_4)_2H \end{matrix}\right\} O_6 - 8\ HO$ erscheint. — Durch die Güte des Hrn. Obermedicinalrath Wöhler kam ich in den Besitz eines von den Untersuchungen von Liebig u. Wöhler über diesen Gegenstand herrührenden Präparats. Nachdem dasselbe zwei Tage lang getrocknet worden war, gab es für sich erhitzt kein Wasser, sogleich jedoch bei Erhitzung mit frisch ausgeglühtem Kupferoxyd. Von der Abwesenheit allen Salmiaks hatte ich mich überzeugt. Es scheint dieser Körper sonach wirklich Wasserstoff zu enthalten und eine aus Phosphor und Stickstoff bestehende Verbindung bis heute nicht zu existiren. Die beim Erhitzen des Sulfotriphosphamids zurückbleibende Substanz enthält keinen Schwefel mehr, und scheint, ihrem Verhalten nach, Phospham zu sein, welches sich nach der Gleichung:

$$N_3\left\{\begin{matrix} PS_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right. - NH_3 - 2\ HS = PN_2H$$

bilden würde.

Phosphorsäureäther. — Bei Behandlung von Phosphorylchlorid mit gewöhnlichem Weingeist erhält man Aetherphosphorsäure; nimmt man jedoch absoluten Alkohol, so erhält man nach Abdunstung der Salzsäure und des Weingeists eine ölige Flüssigkeit, die alle Eigenschaften des Phosphorsäureäthers zeigt. Die Substanz ist, wie alle neutralen Phosphate, sehr leicht zersetzbar. Kaltes Wasser bewirkt nach kurzer Zeit, sogleich aber beim Kochen, sauere Reaction. Bei Aufbewahrung in schlecht verschlossenen Gefäfsen tritt ebenfalls bald Säuerung ein. Es scheinen sich hierbei Aether-

phosphorsäuren zu bilden. Der Aether möchte wohl nach der Gleichung :

$$PO_2Cl_3 + 3 \begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\Big\}O_2 = 3\,HCl + \begin{matrix} PO_2 \\ 3\,C_2H_5 \end{matrix}\Big\}O_6$$

entstehen und diefs vielleicht einen Weg zur Darstellung anderer anorganischer Aethylverbindungen abgeben.

Eine interessante Zersetzung bot sich bei Einwirkung des Sulfophosphorylchlorids auf Weingeist in der Wärme dar. In der Kälte entsteht hierbei nach Cloëz die Aethersulfophosphorsäure $\begin{matrix} PS_2 \\ C_2H_5,\ H_2 \end{matrix}\Big\}O_6$. Kocht man dieselbe mit Wasser, so entsteht Aetherphosphorsäure und es entweicht Schwefelwasserstoff. Kocht man Sulfophosphorylchlorid jedoch mit überschüssigem Weingeist, so entsteht alsbald penetranter Mercaptangeruch. Versetzt man nun mit viel Wasser, so scheidet sich eine ölige Flüssigkeit ab, welche keinen Phosphor enthält, durch Kochen mit Salpetersäure schweflige Säure entwickelt und offenbar eine Schwefeläthylverbindung ist. Ich möchte sie am ehesten für Mercaptan halten, welcher noch einige Unreinlichkeit enthält, da das Product in Wasser untersank und beim Erwärmen nicht an die Oberfläche ging (Bisulfuret). Es würde sich dann die Bildung nach dem Schema :

$$\begin{matrix} PS_2 \\ C_2H_5,\ H_2 \end{matrix}\Big\}O_6 + \begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\Big\}O_2 = \begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\Big\}S_2 + \begin{matrix} PO_2 \\ C_2H_5,\ H_2 \end{matrix}\Big\}O_6$$

erklären lassen und die Zersetzung durch Weingeist derjenigen durch Wasser analog sein.

Phosphorylchlorid wirkt auf phosphorsaures Silberoxyd, womit ich es zur Bildung eines Anhydrids zusammenbrachte, selbst im Chlorcalciumbade nicht ein. Aus Jodkalium macht es das Jod frei. Cyankalium scheint es unangegriffen zu lassen. Mit Cyanquecksilber und Sulfocyankalium scheint eine Zersetzung vor sich zu gehen, ich erhielt indessen bis

jetzt kein genügendes Resultat und werde diese Arbeiten später nochmals aufnehmen.

Um zu erfahren, ob Phosphorwasserstoffgas auf das Phosphorylchlorid dem Ammoniak analog einwirkt, setzte ich das Chlorid mehrere Stunden lang einem Strom des Gases aus; es bildete sich jedoch keine feste Verbindung und scheint überhaupt nicht darauf einzuwirken.

Auf wasserfreie Phosphorsäure wirkt Ammoniakgas heftig und unter starker Wärmeentwickelung ein. Das Product der Einwirkung ist eine (vielleicht durch amorphen Phosphor) gelbroth gefärbte Substanz von geschmolzenem Ansehen, welche Stickstoff enthält und an der Luft zerfliefst. Ob es eine Aminsäure oder irgend ein neutrales Amid ist, werden weitere Untersuchungen darthun. Mit Anilin giebt die wasserfreie Phosphorsäure ebenfalls eine feste Verbindung.

Wenn wir in der dreibasischen Phosphorsäure ein Radical PO_2 annehmen, so lassen sich die Verbindungen dieses Radicals nach den von Gerhardt vorgeschlagenen Grundformen wie folgt ordnen:

Grundform:

$\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}PO_2\\Cl_3\end{matrix}\right\}$ Phosphoryl-Chlorid	$\left.\begin{matrix}PO_2\\Br_3\end{matrix}\right\}$ -Bromid	$\left.\begin{matrix}PS_2\\Cl_3\end{matrix}\right\}$ -Sulfochlorid.

$\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$	$\left.\begin{matrix}PO_2\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$ Phosphors.-Hydrat	$\left.\begin{matrix}PO_2\\PO_2\end{matrix}\right\}O_6$ -Anhydrid	$\left.\begin{matrix}PS_2\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$ Sulfophosphorsäure	$\left.\begin{matrix}PS_2\\H_3\end{matrix}\right\}S_6$ Persulfophosphorsäure.

$N_3\left\{\begin{matrix}H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right.$	$N_3\left\{\begin{matrix}PO_2\\H_3\\H_3\end{matrix}\right.$ Triphosphamid.	$N_3\left\{\begin{matrix}PO_2\\3\,C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right.$ Triphenylphosphamid	$N_3\left\{\begin{matrix}PO_2\\3\,C_{10}H_7\\H_3\end{matrix}\right.$ Trinaphtylphosphamid	$N_3\left\{\begin{matrix}PS_2\\H_3\\H_3\end{matrix}\right.$ Trisulfophosphamid	$N_3\left\{\begin{matrix}PS_2\\3\,C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right.$ Phenyltrisulfophosphamid.

$N_2\left\{\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right.$ $\quad N_2\left\{\begin{matrix}PO_2\\H_3\end{matrix}\right.$ Biphosphamid (Gerhardt's Phosphamid).

$N\{H_3$ $\quad N\{PO_2$ Monophosphamid (Gerh. Biphosphamid).

Schliefslich hätten wir noch der Verbindungen PS_4Cl_5 und $PS_2O_4Cl_5$ mit wenigen Worten zu erwähnen. Von diesen Körpern entsteht der erstere durch Einwirkung des Schwefels, der letztere durch die der schwefligen Säure auf Phosphorsuperchlorid. Was nun die Constitution dieser Verbindungen betrifft, so brauchen wir uns bei deren Beurtheilung nur ganz einfach an das zu halten, was wir, bei Einwirkung des Phosphorsuperchlorids, wahrzunehmen gewöhnt sind. Bei Zusammenbringen von Benzoësäure mit Phosphorsuperchlorid entsteht das Chlorid des Radicals (Benzoylchlorid) und Phosphorylchlorid. Ebenso müfste beim Zusammenbringen von Schwefel oder schwefliger Säure mit Phosphorsuperchlorid im einen Falle Schwefelchlorid neben Sulfophosphorylchlorid, im anderen Falle das Chlorid der schwefligen Säure neben Phosphorylchlorid entstehen. Wir müssen daher, wenn anders eine durch so viele Beispiele unterstützte Analogie uns einen Schlufs erlaubt, die Verbindung PS_4Cl_5 als $\left.\begin{matrix}PS_2\\Cl_3\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}S_2$ und die Verbindung $PS_2O_4Cl_5$ als $\left.\begin{matrix}PO_2\\Cl_3\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}S_2O_2\\Cl_2\end{matrix}\right\}$ betrachten und wir hätten alsdann für deren Entstehung die Gleichungen :

$$PCl_5 + 4\,S = PS_2Cl_3 + Cl_2S_2 \text{ und}$$
$$PCl_5 + S_2O_2, O_2 = PO_2Cl_3 + S_2O_2Cl_2,$$

also ganz denselben Procefs, den wir gewöhnlich bei der Action des Phosphorsuperchlorids wahrnehmen.

Wie das Phosphorylchlorid beabsichtige ich auch die anderen sogenannten Oxychloride zu bearbeiten und werde über die Resultate dieser Untersuchungen seiner Zeit berichten.

Tricapronylamin, ein Zersetzungsproduct des sauren schwefligsauren Oenanthol-Ammoniaks;

von Th. Petersen und A. Göfsmann.

Die Bildung flüchtiger Basen beim Erhitzen der Aldehydverbindungen des sauren schwefligsauren Ammoniaks mit Kalkhydrat verfolgend, hatten wir Veranlassung, auch das Verhalten des Oenanthols in dieser Beziehung zu studiren. Wir beobachteten hierbei die Bildung einer flüchtigen flüssigen Base, die wir für Tricapronylamin $C^{36}H^{39}N = \left.\begin{matrix}C^{12}H^{13}\\C^{12}H^{13}\\C^{12}H^{13}\end{matrix}\right\}N$ halten.

Diese kurze Mittheilung, welche zunächst als Fortsetzung früherer, in dieser Richtung vorgenommenen, und bereits ausführlicher beschriebenen Untersuchungen *) betrachtet werden mag, hat zum Zweck, die Bildung, die Eigenschaften, so wie die innere Constitution dieser Base nur in so weit zu beschreiben und zu belegen, als es zur Begründung unserer Annahme erforderlich erscheint. Ein ausführlicheres Eingehen auf diesen Gegenstand hat sich der Eine von uns als weitere Aufgabe gestellt und wird später darüber berichten.

Erhitzt man die mit Alkohol wohl ausgewaschene und durch längeres Pressen vollständig getrocknete Verbindung des sauren schwefligsauren Oenanthol-Ammoniaks mit dem dreifachen Gewichte eines Gemisches von gleichen Theilen Aetzkalk und Kalkhydrat in einer mit Lehm beschlagenen Retorte ziemlich rasch über den Siedepunkt des Oenanthols, so geht neben einer wässerigen ammoniakalischen Flüssigkeit ein gelbes Oel über. Dieser ölförmige Theil des Destillationsproducts wurde gesammelt und mit einer verdünnten

*) Diese Annalen XCI, 122; XCIII, 329; XCVII, 288; C, 57.

wässerigen kohlensauren Natronlösung einige Zeit gekocht, hierdurch alles anhängende Ammoniak, etwa beigemischtes Oenanthol, so wie der gröfste Theil beigemengter Kohlenwasserstoffe, deren Bildung unter den angegebenen Umständen bei den höheren Gliedern der Aldehydreihe kaum zu vermeiden sein möchte, entfernt. Durch Waschen mit Wasser und Filtriren durch ein genäfstes Filter trennt man alsdann zunächst den ölförmigen Theil wieder und rectificirt ihn vorsichtig durch Destillation im Wasserstoffstrom. Als Rückstand bleibt hierbei stets eine kleine Menge einer harzartigen braunen Masse in der Retorte. Das so rectificirte Product ist die neue Base, mit Spuren kaum zu beseitigender schwerflüchtiger Kohlenwasserstoffe verunreinigt. Die Analysen deuten zum Theil darauf hin, und es ist nicht unwahrscheinlich, dafs man diese Beimischung einer partiellen Zersetzung der flüchtigen Base in höherer Temperatur zuzuschreiben hat. Die reine Base hat folgende Eigenschaften: sie ist flüssig und flüchtig, besitzt bei durchfallendem Lichte eine blafsgelbe, bei auffallendem Lichte eine grünlichgelbe Farbe, zeigt in hohem Grade die innere Dispersion des Lichtes, riecht eigenthümlich ammoniakalisch-aromatisch, reagirt alkalisch, schmeckt laugenhaft aromatisch und erregt nachträglich im Schlund ein Kratzen; sie ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, siedet bei 260° und ist leichter als Wasser; sie fällt Eisenoxyd und Thonerde aus ihren Salzen und löst im Ueberschufs letztere wieder auf; Ammoniak macht sie aus ihren Salzen nicht frei; beim Einflusse der Luft und besonders bei Gegenwart von Wasser wird sie bald braun; mit Säuren verbindet sie sich zu Salzen, die sämmtlich zerfliefslich und leicht veränderlich sind. Mit Platinchlorid bildet die unveränderte salzsaure Verbindung in concentrirter Lösung einen flockigen Niederschlag, in der Lösung der veränderten Verbindung wird kein Niederschlag erzeugt.

Platindoppelsalz $C^{36}H^{40}NCl + PtCl^{2}$. — Verdünnt man eine Lösung des salzsauren Salzes in Alkohol so weit mit Weingeist, dafs Platinchlorid keinen Niederschlag mehr erzeugt, und verdunstet im luftleeren Raume, so krystallisirt das Platindoppelsalz in schönen gelben glänzenden Schüppchen aus; ist die Lösung sehr sauer, so scheidet sich die Verbindung in der Regel in braunen ölartigen Massen aus, die nach dem Entfernen der Mutterlauge beim Uebergiefsen mit einem Gemisch von Alkohol und Aether krystallinisch erstarren und sich durch Waschen mit absolutem Alkohol vollständig reinigen lassen; ist die salzsaure Verbindung schon verändert, so ist es mit vielen Schwierigkeiten verbunden, ein krystallisirendes Doppelsalz darzustellen. Die Platinverbindung im reinen Zustand zeigt folgende Eigenthümlichkeiten : sie krystallisirt in schönen, gelben, glänzenden Blättchen, ist löslich in gewöhnlichem Alkohol, schwieriger in Wasser, sehr schwerlöslich in absolutem Alkohol und unlöslich in Aether; die Lösung besitzt eine schön violette Farbe.

Die Analysen lieferten folgende Resultate :

I. 0,1070 Grm. lieferten 0,1780 Kohlensäure und 0,0795 Wasser.

II. 0,118 Grm. lieferten 0,1935 Kohlensäure und 0,0855 Wasser.

III. 0,138 Grm. lieferten 0,029 Platin.

IV. 0,173 Grm. lieferten 0,036 Platin.

	berechnet	gefunden I.	II.	III.	IV.
C^{36}	45,45	45,07	44,72	—	—
H^{40}	8,41	8,18	8,05	—	—
N	2,96	—	—	—	—
Cl^{3}	22,41	—	—	—	—
Pt	20,77	—	—	21,01	20,81.

Die Resultate weiterer Analysen, von der reinen Base und einigen Salzen derselben, stehen mit den hier angeführten so im Einklang, dafs die zu Grunde gelegte Formel hinreichend gestützt erscheint; sie werden später folgen.

Um zu entscheiden, ob wir es wirklich mit einer Nitrilbase zu thun hätten, die oben angeführte rationelle Formel demnach die wahrscheinliche sei, haben wir die Einwirkung des Jodäthyls auf dieselbe studirt. Wir liefsen Jodäthyl, sowohl im Wasserbade bei 100° etwa 24 bis 48 Stunden, als auch bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Wochen hindurch auf die reine Base in einer zugeschmolzenen Glasröhre einwirken und erhielten dieselben Resultate. Es schied sich in beiden Fällen eine rothe ölförmige Schichte ab, die sich nach dem Verdunsten des überschüssigen Jodäthyls als die Jodverbindung des Substitutionsproducts erwies = $C^{40}H^{44}NI$ =

$$\left.\begin{matrix} C^{12}H^{13} \\ C^{12}H^{13} \\ C^{12}H^{13} \\ C^{4}\ H^{5} \end{matrix}\right\} NI$$

also als Tricapronyläthylammoniumjodid betrachtet werden müfste.

Die Erscheinungen, welche wir bei der Darstellung dieser Verbindung beobachteten, stimmen in vielfacher Beziehung mit denen überein, welche Anderson*) beim Studium der s. g. Pyrrolbasen machte und beschreibt; es erscheint uns nicht unwahrscheinlich, dafs auf dem von uns eingeschlagenen synthetischen Wege über manche derselben einiges Licht verbreitet werden kann. Weitere Mittheilungen behalten wir uns vor.

*) Liebig u. Kopp's Jahresber. 1851 bis 1855

Ueber Tyrosin;

von *Conrad Wicke* aus Cassel.

Gleich dem Leucin ist das Tyrosin durch Auffindung im thierischen Organismus von besonderem Interesse für die Physiologie geworden, aber leider sind unsere Kenntnisse über die chemische Constitution desselben noch unvollkommener, als bei jenem. Aufser den Arbeiten Strecker's über das Nitrotyrosin und den Versuchen Städeler's, die durch Schwefelsäure bewirkte Reaction zu erklären, haben die übrigen über diesen Stoff veröffentlichten Abhandlungen eigentlich nur die Darstellungsmethoden, Zusammensetzung und Verhalten in höherer Temperatur und gegen Lösungsmittel zum Gegenstand. Ich wurde defshalb von Hrn. Prof. Limpricht, in dessen Laboratorium bei Darstellung des Leucins etwa eine Unze Tyrosin als Nebenproduct gewonnen war, veranlafst, die folgende Untersuchung anzustellen, wodurch die Vermuthung Strecker's, dafs das Tyrosin mit Säuren Verbindungen eingehen könne, bestätigt worden ist.

Das Tyrosin war durch Kochen von Horn oder Käse mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen, wobei anfangs nach der von Piria *) beschriebenen Methode verfahren wurde; später stellte sich heraus, dafs ohne viel geringere Ausbeute an Tyrosin — das im Verhältnifs zum Leucin immer nur in geringer Menge auftrat — sowohl die Menge der Schwefelsäure verringert, als auch die Zeit des Kochens verkürzt werden konnte. Das Kochen mit Schwefelsäure wurde bei den letzten Darstellungen nur etwa 24 Stunden unterhalten und zur gröfseren Bequemlichkeit der Kalk in der von Schwefelsäure befreiten und durch Eindampfen concentrirten

---

*) Diese Annalen LXXXII, 251.

Flüssigkeit statt mit Kohlensäure, wie Piria vorschreibt, durch vorsichtigen Zusatz von Oxalsäure gefällt; die freie Schwefelsäure, welche sich dann in der Flüssigkeit befand, wurde durch Digestion mit etwas Bleioxyd entfernt und das Filtrat endlich mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, wobei das Schwefelblei zugleich als Entfärbungsmittel wirkte.

Das zu meinen Versuchen verwandte Tyrosin war vollkommen weifs, hinterliefs beim Verbrennen keinen Rückstand und lieferte beim Glühen mit Natronkalk genau die aus der Formel $C_{18}H_{11}NO_6$ berechnete Menge Ammoniak.

Ueber Tyrosin, das nach dem Trocknen bei 100° in einer Kugelröhre von bekanntem Gewicht gewogen war, leitete ich trockenes Salzsäuregas und verdrängte am Ende des Versuchs dieses Gas durch trockene atmosphärische Luft. Es nahmen hierbei auf:

I. 0,3195 Grm. Tyrosin 0,064 Grm. Salzsäure.
II. 0,4800 „ „ 0,0875 „ „

Salzsaures Tyrosin	berechnet	gefunden I.	gefunden II.	
$C_{18}H_{11}NO_6, HCl$	16,76	16,66	16,90	pC. HCl.

Das salzsaure Tyrosin ist leicht löslich in absolutem Alkohol, auch in erwärmtem 85procentigem Weingeist, doch scheidet sich aus dieser Lösung bald reines Tyrosin ab; von Wasser wird es nicht gelöst, sondern gleich in Tyrosin und Salzsäure zersetzt.

Es ist schon früher häufig beobachtet worden, dafs das Tyrosin in starken Säuren leicht löslich ist, diese Lösungen aber beim Verdunsten, im Falle die Säure zu den flüchtigen gehört, reines Tyrosin hinterlassen. Wird jedoch eine nicht zu verdünnte Lösung des Tyrosins in Salzsäure mit überschüssiger rauchender Salzsäure vermischt, so erstarrt sie zu einem Magma von nadelförmigen Krystallen, aus salzsaurem Tyrosin bestehend; ferner setzt sich aus der gesättigten Lösung des Tyrosins in erwärmter concentrirter Salzsäure beim

Erkalten diese Verbindung ab, die auch in gut ausgebildeten und harten Krystallen erhalten werden kann, wenn man die salzsaure Lösung freiwillig an der Luft oder über Schwefelsäure und Kalk verdunsten läfst. Von diesen wurden 0,5445 Grm. über Aetzkalk getrocknet, in absolutem Alkohol gelöst und nach Zusatz von Salpetersäure mit Silberlösung gefällt; es wurden 0,3575 Grm. Chlorsilber erhalten, woraus sich 16,70 pC. Salzsäure berechnen, welche Zahl wieder zur obigen Formel führt.

Eine Verbindung des salzsauren Tyrosins mit Platinchlorid hervorzubringen, wollte nicht gelingen; die Lösung in absolutem Alkohol oder concentrirter Salzsäure wird nicht von Platinchlorid gefällt; es entsteht auch kein Niederschlag beim Vermischen mit Aether, und beim Verdunsten über Schwefelsäure bleibt ein Syrup, aus welchem selbst bei wochenlangem Stehen sich keine Krystalle absetzen.

Es ist wohl nicht zu bezweifeln, dafs feste Verbindungen des Tyrosins mit anderen Säuren dargestellt werden können; ich habe noch einige hierauf hinzielende Versuche gemacht, die aber nicht den gewünschten Erfolg hatten.

Das gleichzeitige Auftreten des Tyrosins und Leucins bei Zersetzung der Proteïnsubstanzen, die einigermafsen ähnlichen Formeln und leichte Löslichkeit beider in Säuren und Alkalien lassen vermuthen, dafs das Tyrosin eine ähnliche Constitution wie das Leucin besitzt und vielleicht zur Reihe der aromatischen Säuren in demselben Verhältnifs steht, wie das Leucin zur Reihe der fetten Säuren *); ich hoffte mit

*) Das Tyrosin könnte sich zum Anisaldehyd wie das Leucin zum Valeraldehyd verhalten

$$\underset{\text{Valeraldehyd}}{C_{10}H_{10}O_2} + C_2HN + 2\,HO = \underset{\text{Leucin}}{C_{12}H_{13}NO_4}$$

$$\underset{\text{Anisaldehyd}}{C_{16}H_8O_4} + C_2HN + 2\,HO = \underset{\text{Tyrosin.}}{C_{18}H_{11}NO_6}$$

Es sind jedoch keine Versuche gemacht, die diese Annahme rechtfertigen.

dem mir zu Gebote stehenden Material noch einige Versuche anstellen zu können, die dieses bestätigten, erhielt aber so geringe Mengen bestimmt characterisirte Producte, dafs diese Mittheilungen nur als Fingerzeige bei späteren Untersuchungen dienen können.

In den Alkalien und alkalischen Erden löst sich das Tyrosin leicht. Wird überschüssiges Tyrosin mit Kalkmilch oder Barytwasser erwärmt und das Filtrat rasch eingedampft, so krystallisiren Verbindungen des Tyrosins mit Kalk und Baryt beim Erkalten heraus; es wurden einmal bei der Analyse einer Kalkverbindung 10,11 pC. Ca gefunden, welches mit der Formel $C_{18}H_{10}CaNO_6$ übereinstimmt, bei anderen Darstellungen wurden aber abweichende Zahlen erhalten und eben so wenig zeigten die Barytverbindungen constante Zusammensetzung. Das Wasser scheint also auf diese Verbindungen eben so zersetzend zu wirken, wie auf die Verbindungen mit Säuren.

Tyrosin wurde in Wasser vertheilt und salpetrige Säure hindurch geleitet; es trat bald Gasentwickelung und Auflösung des Tyrosins ein; die schwachgelbe Lösung wurde mit kohlensäurem Baryt neutralisirt, im Wasserbade eingeengt, die gröfste Menge des salpetersauren Baryts durch Krystallisation, und dann der Rest durch Lösung des trockenen Rückstandes in Weingeist entfernt; aus der weingeistigen Lösung setzte sich bei freiwilligem Verdunsten ein rothgelber krystallinischer Niederschlag *) ab.

Beim Kochen mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure wird das Tyrosin langsam unter Kohlensäureentwickelung zersetzt; die braune, von überschüssiger Schwe-

*) Nach dem Trocknen über Schwefelsäure verlor er bei 100° noch 7,1 pC. Wasser und lieferte dann eine 57,8 pC. Ba entsprechende Menge schwefelsauren Baryt.

felsäure durch kohlensauren Baryt befreite und eingeengte Flüssigkeit giebt mit absolutem Alkohol einen dunkelen amorphen Niederschlag, und die davon filtrirte Flüssigkeit setzt beim Eindampfen mikroscopische, rechtwinkelig prismatische Krystalle ab, im Verhältnifs zum Tyrosin jedoch nur in geringer Menge.

Wird Tyrosin mit Bromwasser übergossen, so verschwindet die Farbe des letzteren, indem sich gleichzeitig das Tyrosin löst; bei Destillation der Lösung färbt sie sich braun und liefert ein milchiges, entfernt nach Bittermandelöl riechendes Destillat; läfst man sie an einem warmen Orte verdunsten, so bleibt ein brauner krystallinischer Rückstand. — Chlor verwandelt das Tyrosin bei Gegenwart von Wasser in eine harzige, in absolutem Alkohol leicht lösliche Masse, die nicht zum Krystallisiren zu bringen war.

Ueber das Guanin;

von Dr. *C. Neubauer* und *G. Kerner*,
Assistenten am chemischen Laboratorium zu Wiesbaden.

Das Guanin wurde zuerst von Bodo Unger im Guano aufgefunden, allein zu Anfang nicht für einen besonderen Körper gehalten, sondern unter dem Namen Xanthin, welches bekanntlich zuerst von Marcet in einem Blasensteine beobachtet wurde, in Poggendorff's Annalen LXV, 222 beschrieben. Erst später überzeugte sich Unger von der Verschiedenheit beider Substanzen *). — In der neueren Zeit ist das Guanin von Fr. Will und v. Gorup-Besanez **)

*) Diese Annalen LVIII, 18.

**) Diese Annalen LXIX, 117.

in den Excrementen der Kreuzspinne gefunden worden und diese Forscher halten es für wahrscheinlich, dafs dieser Körper auch in dem sogenannten grünen Organ des Flufskrebses und in dem Bojanus'schen Organ der Teichmuschel (*Onodonta cygnea*) enthalten sei. — Ob sich das Guanin constant oder zufällig im Harn findet, ist bis jetzt noch zweifelhaft, obgleich Strahl und Lieberkühn das constante Vorkommen einer Substanz im Harn angeben, die sie für Xanthin halten, welche aber nach ihrer Löslichkeit in Salzsäure eher für Guanin zu halten ist. Jedenfalls müssen diese Angaben noch durch weitere Versuche und Nachforschungen bestätigt werden.

Das zu der vorliegenden Arbeit dienende Guanin wurde von uns nach der von Unger zuletzt gegebenen Vorschrift aus ächtem, von dem hiesigen landwirthschaftlichen Verein direct bezogenen peruvianischen Guano zu verschiedenen Malen dargestellt. — Am besten operirt man auf folgende Weise: 10 Pfund des möglichst fein zerriebenen Guanos werden mit Wasser zu einem ziemlich dünnen Brei angerieben, darauf mit einer gleichfalls dünnen Kalkmilch von etwa 3 bis 4 Pfund Kalk vermischt, und das Gemisch in einem eisernen Kessel 3 bis 4 Stunden bis fast zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit, die in der ersten Zeit der Einwirkung nach dem Filtriren eine braune Farbe zeigt, verliert diese nach und nach, bis sie endlich nur noch schwach grünlich erscheint. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten und hat die anfänglich sehr starke Gasentwickelung nachgelassen, so colirt man die Flüssigkeit von dem Rückstande ab, rührt, wenn alles abgelaufen ist, diesen nochmals mit einer gleichen Wassermenge an, erhitzt abermals 1 bis 2 Stunden und colirt zum zweiten Male. Durch Auspressen wird der Rest der Lauge gewonnen. Sämmtliche Filtrate, die bei dem oben angegebenen Verhältnifs von Kalk und Guano nur sehr schwach gelblich-grün

gefärbt sind, werden vereinigt und zum vollständigen Erkalten und Absetzen hingestellt. Nachdem die so erhaltene Lauge nöthigenfalls noch einmal filtrirt ist, neutralisirt man sie sehr vorsichtig mit Salzsäure und trägt Sorge, diese nur bis zur genauen Sättigung oder höchstens bis zur sehr geringen sauren Reaction zuzusetzen. Nach 24stündiger Ruhe hat sich jetzt alles Guanin mit wenig Harnsäure in der Form eines schwach gelblich gefärbten Niederschlags abgesetzt, den man auf einem Filter sammelt und mit Wasser auswascht.

Das ausgewaschene Guanin bringt man in eine Porcellanschale, rührt es mit Wasser zu einem dünnen Brei an, erhitzt zum Kochen und setzt nun allmälig reine Salzsäure zu, bis der gröfste Theil gelöst und nur noch die geringe Menge Harnsäure ungelöst zurückgeblieben ist. Aus dem Filtrat scheidet sich nach dem Erkalten das salzsaure Guanin in schönen gelblichen Nadeldrusen ab, von welchen durch weiteres Eindampfen der Mutterlauge eine zweite Krystallisation erhalten wird. — Das so dargestellte Präparat ist, wie gesagt, gelblich gefärbt und läfst sich nur mit einiger Mühe von dem anhängenden Farbstoffe befreien, da im reinsten Zustande das Guanin und seine Salze nicht gelblich, sondern vollkommen farblos sind. Hat man aber bei der Darstellung das oben angegebene Verhältnifs von Kalk und Guano genau eingehalten und das Gemisch so lange in der Siedehitze erhalten, bis eine filtrirte Probe nur noch sehr wenig gelblich gefärbt erscheint, so fällt auch diese erste Krystallisation schon verhältnifsmäfsig sehr rein aus, und in der Regel gelingt es nun durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren, das Product farblos zu erhalten. — 10 Pfund Guano lieferten auf diese Weise behandelt 18 bis 20 Grm. salzsaures oder 13,5 Grm. reines Guanin, was etwa 0,3 pC. entspricht; im Ganzen wurden etwa 70 Pfund Guano verarbeitet. — Aus der sauren Lösung der salzsauren Verbindung wird durch

Ammon das reine Guanin in der Form eines amorphen Niederschlags gefällt, welches nach dem Auswaschen und Trocknen in zusammenhängenden Stücken von weifser Farbe erhalten wird. — Das beste Mittel, sich auf schnellem Wege geringe Mengen von chemisch-reinem Guanin darzustellen, liefern die unten beschriebenen, von uns dargestellten Verbindungen des Guanins mit Quecksilberchlorid. Der Weg ist folgender: Rohes salzsaures Guanin, wie es direct bei der Darstellung erhalten wird, löst man unter Erwärmen in mit Salzsäure angesäuertem Wasser bis zur ziemlich starken Concentration. Noch heifs versetzt man die filtrirte Flüssigkeit darauf so lange mit einer gesättigten Lösung von Sublimat in Alkohol, bis ein Tropfen der Mischung mit kohlensaurem Natron auf einem Uhrglase geprüft eine deutlich röthliche Reaction von überschüssigem Quecksilbersalz zeigt. Nach dem Umrühren mit einem Glasstabe wird die Ausscheidung des Doppelsalzes sehr bald beginnen und schnell zunehmen. Das Guaninquecksilberchlorid fällt als ein gelbliches schweres Krystallmehl, welches in Wasser und namentlich Alkohol sehr schwer löslich ist, zu Boden. Man stellt das Glas in die Kälte und sammelt nach 12 Stunden das Salzmehl auf einem Filter, worauf es mit Alkohol ausgewaschen wird. Nach dem Auswaschen löst man die Verbindung in heifsem Wasser unter Zusatz von Salzsäure und leitet in die noch heifse Flüssigkeit einen Strom Schwefelwasserstoff. Das Filtrat, welches durch das gefällte Schwefelquecksilber vollkommen farblos geworden ist, liefert nach dem Verdunsten eine sehr schöne Krystallisation von chemisch-reinem, vollkommen farblosem salzsaurem Guanin, aus welchem nun durch Ammon leicht das reine Guanin dargestellt werden kann.

Da bis jetzt nur Elementaranalysen des reinen Guanins von Unger vorliegen, so hielten wir es für nöthig, eine

Verbrennung mit dem nach unserer Methode dargestellten Präparate vorzunehmen.

Unger nahm zu seinen Analysen :

1. Guanin, erhalten durch Zerlegung des salzsauren mit Ammon;
2. Guanin, erhalten durch Zersetzung der schwefelsauren Verbindung mit Ammon;
3. Guanin, erhalten durch Erhitzen des Hydrats auf 130° C.
4. Guanin, erhalten durch Fällung von Kali-Guanin mit Kohlensäure.

Wir benutzten dazu das nach obiger Methode dargestellte Präparat.

0,395 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,5742 Grm. Kohlensäure und 0,1215 Grm. Wasser.

0,294 Grm. Substanz wurden mit Natronkalk verbrannt und das sich bildende Ammoniak in 10 CC. einer titrirten SO^3 aufgefangen, die 0,4756 Grm. SO^3 enthielten. — 0,4756 Grm. SO^3 entsprechen 0,1664 Grm. N. — 10 CC. SO^3 verlangten 20,2 CC. Natronlauge zur Sättigung, mithin entspricht 1 CC. Natronlauge 0,008241 Grm. Stickstoff. — Nach dem Verbrennen war eine Menge NH^3 gebildet, die 16,5 CC. Natronlauge entsprach, woraus sich 0,13596 Grm. N berechnet. Das Guanin entspricht demnach der Formel :

$$C^{10}H^5N^5O^2.$$

		berechnet	Unger im Mittel	Neubauer u. Kerner
C^{10}	60	39,73	39,58	39,64
H^5	5	3,31	3,42	3,41
N^5	70	46,35	46,49	46,25
O^2	16	10,61	10,51	10,70
	151.			

Durch Auflösen des reinen Guanins in verschiedenen Säuren lassen sich die entsprechenden Salze leicht in schönen

Krystallisationen erhalten. So hat Unger durch einfaches Auflösen von reinem Guanin in ClH, NO^5, SO^3, $\overline{T}$, PO^5 u. s. w. salzartige Verbindungen dargestellt, die fast alle leicht und schön krystallisiren. Unsere Versuche, eine Verbindung mit Essig- oder Ameisensäure darzustellen, sind nicht geglückt; denn in beiden Säuren löst sich das Guanin nicht auf, und versucht man, durch Zersetzung der entsprechenden Ammonsalze mit salzsaurem Guanin die Verbindungen zu erhalten, so scheidet sich sogleich reines Guanin in amorphem Zustande aus. — Aus den Lösungen seiner Salze wird das Guanin durch essig- oder ameisensaure Salze gefällt. — In Milchsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure und Hippursäure ist das Guanin ebenfalls so gut wie unlöslich, und nur die ersten beiden lösen von frisch gefälltem geringe Mengen auf.

Sehr grofs ist die Neigung des Guanins, sich mit Metallsalzen zu Doppelverbindungen zu vereinigen, von welchen Unger bereits das Platinsalz dargestellt und beschrieben hat. Es ist uns gelungen, ähnliche Verbindungen mit Quecksilberchlorid, Chlorcadmium und Chlorzink zu erzeugen, die im Folgenden näher besprochen werden sollen.

1. *Guanin-Quecksilberchlorid.* — Versetzt man eine ziemlich concentrirte Lösung von salzsaurem Guanin in salzsäurehaltigem Wasser mit einer kalt gesättigten Lösung von Sublimat, bis ein Tropfen der Mischung mit kohlensaurem Natron versetzt nicht mehr eine weifse, sondern eine rothgelbe Farbe giebt, rührt darauf mit einem Glasstabe stark um, so scheidet sich nach wenigen Minuten die Verbindung in der Form eines weifsen Krystallmehls aus. Nach etwa 24 Stunden ist die Bildung vollendet, das Salzmehl hat sich vollkommen abgesetzt und kann durch Decantation von der überstehenden Flüssigkeit getrennt werden. Nach dem Auswaschen und Trocknen stellt die Verbindung ein leichtes weifses oder sehr schwach gelblich gefärbtes krystallinisches

Pulver dar, welches sich unter dem Mikroscop in der Form kleiner kurzer Säulen und Prismen zeigt. In Säuren und Cyankalium ist die Verbindung leicht auflöslich. — Aus der Mutterlauge lassen sich nach sehr weitem Eindampfen noch geringe Mengen der Verbindung erhalten, und zwar, wenn man den richtigen Concentrationsgrad getroffen hat, in ziemlich grofsen schmalen blätterigen Krystallen, die in Drusen zusammenliegen und stark glänzende Flächen zeigen. — Nach den folgenden Analysen hat die Verbindung die Formel :

$$C^{10}H^{5}N^{5}O^{2} + 2\ HgCl + 5\ HO.$$

0,401 Grm. Substanz gab 0,201 Grm. Schwefelquecksilber, entsprechend 43,3 pC. Hg.

0,344 Grm. Substanz gab 0,173 Grm. HgS, entsprechend 42,8 pC. Hg.

0,375 Grm. enthielten 0,056 Grm. Stickstoff, entsprechend 32,25 pC. Guanin.

0,4698 Grm. enthielten 0,07 Grm. Stickstoff, entsprechend 32,0 pC. Guanin.

0,352 Grm. Substanz wurden mit $NaOCO^{2}$ geglüht und die salpetersaure Lösung mit Silbersalz gefällt. Der Niederschlag von Chlor- und Cyansilber wurde geschmolzen bis zur Zerstörung des letzteren, darauf mit Zink und SO^{3} reducirt und aus dem Filtrat das Chlor abermals mit salpetersaurem Silber gefällt. Erhalten wurden 0,226 Grm. AgCl, entsprechend 15,8 pC. Cl *).

0,512 Grm. Substanz gab eben so behandelt 0,328 Grm. AgCl, entsprechend 15,6 pC. Cl.

---

*) Auch beim Glühen mit reinem Aetzkalk erhält man bei so stickstoffhaltigen Körpern, wie das Guanin, leicht eine stark cyanhaltige Flüssigkeit. Wir schlugen daher obigen Weg zur Chlorbestimmung ein, nachdem wir uns zuvor durch Versuche, die unten mitgetheilt werden sollen, von der Genauigkeit desselben überzeugt hatten.

0,325 Grm. lufttrockene Substanz verloren längere Zeit bei 100° getrocknet kein Wasser, und auch bei 125 bis 130° blieb das Gewicht constant. In einer Kugelröhre im Oelbade erhitzt zeigten sich erst bei 155 bis 160° Wassertröpfchen, zugleich aber beschlug sich der kältere Theil der Röhre mit kleinen Krystallen, die reiner Sublimat waren. Bei 160° gab die Verbindung also nicht allein Wasser ab, sondern auch Sublimat verflüchtigte sich mit den Wasserdämpfen, wodurch eine directe Wasserbestimmung auf diesem Wege also unmöglich gemacht wurde. Wir begnügten uns daher mit der Berechnung aus dem Verluste.

				Gefunden		
			Berechnet	I.	II.	Mittel
Hg	2	200	42,9	42,8	43,3	43,0
Cl	2	71	15,3	15,8	15,5	15,6
+ Gu	1	151	32,3	32,2	32,0	32,2
HO	5	45	9,5	9,2	9,2	9,2
		467.				

Folgende Analyse wurde mit einem später auf gleiche Weise dargestellten Präparate ausgeführt.

0,200 Grm. Substanz gab 0,0993 Grm. HgS, entsprechend 42,8 pC. Hg.

0,1588 Grm. Substanz gab 0,0994 Grm. AgCl, entsprechend 15,4 pC. Cl.

0,1993 Grm. Substanz gab 0,01505 Grm. N, entsprechend 32,4 pC. Guanin.

	Gefunden	Berechnet
Hg	42,8	42,9
+ Gu	32,4	32,3
Cl	15,4	15,3
HO	9,4	9,5.

Der Harnstoff läfst sich bekanntlich in rein wässeriger Lösung nicht durch Sublimat fällen und auch durch Concen-

triren beider Lösungen gelingt es nicht, eine Verbindung zu erzeugen. Mischt man aber kochende Lösungen von Harnstoff und Quecksilberchlorid in absolutem Alkohol, so scheidet sich die Verbindung von Harnstoff-Quecksilberchlorid sogleich beim Erkalten in der Form sehr plattgedrückter, schwach perlmutterartig glänzender Krystalle aus, die in kaltem Wasser schwierig löslich sind, in kochendem zersetzt werden. Die Zusammensetzung der Verbindung ist nach Werther's*) Analyse dem Guanin-Quecksilberchlorid bis auf den Wassergehalt analog; die Formel ist : $\overset{+}{Ur}$ + 2 HgCl. — Ein ähnliches Verhalten zu Quecksilberchlorid zeigt ferner das Caffeïn, welches ebenfalls mit dem Sublimat direct eine Verbindung eingeht, in welchem auf 2 Aeq. HgCl ein Aeq. Caffeïn enthalten ist. Auch wenn die Lösung beider Körper freie Salzsäure enthält, gelingt es nicht, eine Verbindung von Quecksilberchlorid mit salzsaurem Caffeïn zu erzeugen (Hinterberger).

2. *Chlorguanin-Quecksilberchlorid.* — Das Guanin geht verschiedene Verbindungen mit dem Quecksilberchlorid ein; denn während das zu verschiedenen Malen aus wässeriger Lösung dargestellte Präparat constant auf 2 Aeq. HgCl 1 Aeq. Guanin enthielt, gelang es nicht, aus alkoholischer Lösung dasselbe Product zu erzielen. Versetzt man eine concentrirte salzsaure Lösung von Chlorguanin so lange mit einer heifsen Lösung von Sublimat in Alkohol, bis ein Tropfen der Mischung mit kohlensaurem Natron geprüft eine deutlich gelbrothe Färbung zeigt, so fällt in wenigen Minuten eine Verbindung von ganz anderer Zusammensetzung, als die vorhin beschriebene, nieder. Wir haben auch diese der Analyse unterworfen und darin auf 1 Aeq. HgCl genau 1 Aeq. salzsaures Guanin und 1 Aeq. Wasser gefunden.

*) Journal f. pract. Chem. XXXV, 81.

Die Formel ist demnach :

$$HgCl + C^{10}H^{5}N^{5}O^{2}, ClH + HO.$$

0,2896 Grm. Substanz gaben 0,06084 Grm. Stickstoff, entsprechend 45,7 pC. Guanin.

0,195 Grm. Substanz gaben 0,170 Grm. AgCl, entsprechend 21,5 pC. Cl.

0,3518 Grm. Substanz gaben 0,1233 Grm. HgS, entsprechend 30,22 pC. Hg.

Daraus ergiebt sich :

			Berechnet	Gefunden
Hg	1 Aeq.	100	30,3	30,2
+ Gu	1 „	151	21,4	21,5
Cl	2 „	71	45,6	45,7
HO	1 „	9	2,7	2,6
		331.		

3. *Salpetersaures Guanin-Quecksilberoxyd.* — Versetzt man eine verdünnte oder concentrirte Lösung von salz- oder salpetersaurem Guanin mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, wie sie zur quantitativen Harnstoffbestimmung nach Liebig benutzt wird, so entsteht ein weifser, voluminöser amorpher Niederschlag. Neutralisirt man einen Tropfen der Mischung, wie bei der Harnstoffbestimmung, auf einem Uhrglase mit kohlensaurem Natron, so entsteht, so lange noch kein Quecksilber im Ueberschufs vorhanden ist, eine rein weifse Fällung; ist aber das Quecksilber schon vorherrschend, so deutet eine gelbliche Färbung an, dafs alles Guanin gefällt und in die weifse Quecksilberverbindung übergeführt ist. Der so entstandene Niederschlag ist amorph, läfst sich nicht ganz leicht abfiltriren und auswaschen, und bildet nach dem Trocknen weifse zusammenhängende Stücke, die beim Zerreiben stark an die Reibschale adhäriren. In Salzsäure, Blausäure und Cyankalium ist die Verbindung leicht auflöslich; auf dem Platinblech erhitzt schmilzt sie unter

Ausstofsen weifser Dämpfe und verschwindet sehr bald vollständig. — Der frisch gefällte und gründlich ausgewaschene Körper wurde in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Flüssigkeit zeigte stark saure Reaction und lieferte beim Verdunsten Krystalle von salpetersaurem Guanin; die Lösung wurde vorsichtig mit Barytwasser vom Guanin befreit und aus dem Filtrate salpetersaurer Baryt erhalten. — Wir haben in dieser Verbindung analog den Harnstoffdoppelsalzen also Guanin, Salpetersäure und Quecksilberoxyd, dagegen unterscheidet sie sich von den Allantoïnquecksilberverbindungen eben durch den Gehalt an Salpetersäure.

Zur Analyse wurden Niederschläge von ganz verschiedenen Fällungen benutzt; allein es ist uns nicht gelungen, Verbindungen von ganz constanter Zusammensetzung zu erhalten. Es scheinen beim Guanin ähnliche Umstände bei der Bildung dieser Verbindung zu influiren, wie beim Harnstoff, die wir vor der Hand nicht weiter verfolgt haben. So viel hat sich aber aus unseren Versuchen ergeben, dafs durch schnelles oder langsames Zusetzen der Quecksilberlösung zu verdünnten oder concentrirten, kalten oder heifsen Lösungen des salpetersauren Guanins, eben so wie durch kürzeres oder längeres Verweilen des Niederschlags in der sauren Flüssigkeit Körper erhalten werden, in welchen der Quecksilberoxydgehalt von 58,6 bis 64 pC. schwankt.

Das Guanin wird also ebenso wie das Allantoïn störend auf die Harnstoffbestimmung nach Liebig influiren, falls es sich, was freilich bis jetzt noch nicht constatirt ist, im Harn finden sollte. — Einen weiteren störenden Einflufs kann die Harnsäure ausüben, die ebenfalls in alkalischer Lösung durch salpetersaures Quecksilberoxyd als weifse, nach dem Trocknen gelbliche Verbindung gefällt wird. Letzterer Fehler ist aber der geringen Menge der Harnsäure wegen sehr unbe-

deutend und läfst sich ganz beseitigen, wenn man die Mischung von Harn und Barytwasser einige Zeit stehen läfst, wodurch die Harnsäure in der Form kleiner krystallinischer Kugeln als harnsaurer Baryt niedergeschlagen wird.

4. *Chlorguanin-Chlorcadmium.* — v. Hauer hat zuerst durch seine schönen Untersuchungen über die Cadmiumsalze auf die grofse Neigung dieses Metalls, Doppelsalze zu bilden, aufmerksam gemacht, von welchen Williams und Galletly*) auch bereits eine Anzahl mit organischen Basen dargestellt haben. In Folge dieser Arbeiten versuchten wir auch eine Verbindung des Guanins mit dem Chlorcadmium zu erzeugen, was auch mit grofser Leichtigkeit vollkommen gelungen ist. — Versetzt man eine schwach saure mäfsig concentrirte Lösung von reinem salzsaurem Guanin mit einer concentrirten Lösung von Chlorcadmium, so zeigen sich, sobald man den richtigen Concentrationsgrad getroffen hat, sehr bald einzelne Krystalle der gewünschten Doppelverbindung; im anderen Falle mufs die Mischung zuvor durch Abdampfen concentrirt werden. Die Verbindung schiefst in dünnen Blättchen, die zu Drusen vereinigt sind, von vollkommen weifser Farbe an. Die einzelnen Krystalle haben einen starken perlmutterartigen Glanz und zeigen im trockenen Zustande ein etwas fettiges, fast talkartiges Anfühlen. An der Luft sind sie unveränderlich; in höherer Temperatur geben sie zuerst Wasser ab, schmelzen unter Schwärzung und starker Cyanentwickelung und zuletzt bleibt ein geringer kohliger Rückstand, der beim Glühen vollständig verschwindet. In Wasser und Säuren ist die Verbindung ziemlich leicht auflöslich.

Nach den folgenden Analysen hat diefs Doppelsalz die Formel :

$$2\,(C^{10}H^{5}N^{5}O^{2},\ ClH) + 5\ CdCl + 9\ HO.$$

---

*) Pharm. Centralblatt 1856, S. 606.

0,485 Grm. Substanz gaben 0,189 Grm. Schwefelcadmium, entsprechend 30,5 pC. Cadmium.

0,3738 Grm. gaben 0,1465 Grm. CdS, entsprechend 30,3 pC. Cadmium.

0,5925 Grm. Substanz gaben 0,09228 Grm. Stickstoff, entsprechend 33,7 pC. Guanin.

0,3918 Grm. gaben 0,0618 Grm. N, entsprechend 33,5 pC. Guanin.

0,3417 Grm. Substanz gaben 0,374 Grm. AgCl, entsprechend 27,0 pC. Cl.

0,5137 Grm. Substanz gaben 0,5615 Grm. AgCl, entsprechend 27,1 pC. Cl.

Das Wasser wurde aus der Differenz bestimmt.

			Berechnet	I.	II.	Mittel
Cd	5 Aeq.	278,7	30,6	30,5	30,3	30,4
+ Gu	2 „	302,0	33,2	33,7	33,5	33,6
Cl	7 „	248,5	27,3	27,0	27,1	27,1
HO	9 „	81,0	8,9	8,8	9,1	8,9
		910,2.				

Ob das Chlorcadmium noch weitere Verbindungen mit dem salzsauren Guanin eingeht, haben wir nicht näher untersucht. Die beschriebene Verbindung krystallisirte aus einer Lösung, die Chlorcadmium in ziemlich erheblichem Ueberschufs enthielt.

5. *Chlorzink-Chlorguanin.* — In verdünnten Lösungen scheinen beide Körper keine Neigung zu haben, sich mit einander zu verbinden, denn das salzsaure Guanin krystallisirt gröfstentheils rein wieder heraus. Trägt man aber in eine concentrirte, fast syrupdicke, nöthigenfalls etwas erwärmte Lösung von Chlorzink krystallisirtes salzsaures Guanin, so löst sich letzteres in beträchtlicher Menge auf, bald aber beginnt die Flüssigkeit durch Ausscheidung kleiner Krystalle sich zu trüben, was schnell zunimmt, so dafs nach einiger

Zeit die Verbindung als weifses Krystallmehl in beträchtlicher Menge erhalten wird. Nimmt man die Zinklösung von derselben Concentration wie oben, giebt aber das Guanin nicht in fester Form, sondern in ganz concentrirter Lösung hinzu, so bleibt, wenn man den richtigen Concentrationsgrad getroffen hat, die Flüssigkeit eine zeitlang ganz klar und erst beim Erkalten setzen sich schöne, ziemlich grofse, oft wasserhelle Krystalle der Verbindung ab. — Am schönsten wird das Präparat, wenn die Concentration der Mischung so gewählt ist, dafs erst nach einiger Verdunstung über Schwefelsäure die Ausscheidung der Verbindung erfolgt. — Im reinsten Zustande ist das Chlorzink-Chlorguanin vollkommen weifs, in Salzsäure und Natronlauge, namentlich beim Erwärmen, leicht löslich, dagegen wird es von Wasser schwieriger aufgenommen. — Beim Erhitzen auf Platinblech schmilzt es unter Ausstofsen weifser, stark nach Cyan riechender Dämpfe, liefert eine poröse Kohle, die beim weiteren Glühen rein gelbes, beim Erkalten weifs werdendes Zinkoxyd zurückläfst.

Die Analyse gab folgende Resultate :

0,3982 Grm. Substanz gab 0,0977 Grm. Stickstoff, entsprechend 53,0 pC. Guanin.

0,600 Grm. gaben 0,1492 Grm. N, entsprechend 53,7 pC. Guanin.

0,6475 Grm. Substanz wurden in einem Porcellantiegel bei ganz gelindem Feuer vollständig verkohlt, die kohlige Masse mit reiner Salpetersäure ausgezogen und aus der erhaltenen Lösung das Zinkoxyd mit kohlensaurem Natron gefällt und als Zinkoxyd gewogen. Es wurden 0,0960 Grm. ZnO erhalten, entsprechend 11,8 pC. Zn.

0,3991 Grm. Substanz gaben 0,4138 Grm. AgCl, daraus berechnen sich 25,63 pC. Cl.

Das Wasser ergab sich aus der Differenz.

Das Chlorzink-Chlorguanin hat demnach die Formel:

$$C^{10}H^{5}N^{5}O^{2}ClH + ZnCl + 3\,HO.$$

				Berechnet	Gefunden
$\overset{+}{Gu}$	1	Aeq.	151	53,4	53,3
Zn	1	„	32,5	11,5	11,8
Cl	2	„	72	25,5	25,6
HO	3	„	27,0	9,6	9,3
			282,5.		

Doppelsalze mit Chlorkupfer, Chlormangan und den Chlormetallen der Alkalien und alkalischen Erden darzustellen, ist uns bis jetzt nicht gelungen.

6. *Einwirkung der Salpetersäure auf Guanin.* — Das Guanin erleidet durch Einwirkung der Salpetersäure eine ähnliche Zersetzung, wie Xanthin und Tyrosin. — Dampft man etwas Guanin mit wenigen Tropfen Salpetersäure vorsichtig auf einem Platinblech ein, so bleibt ein citrongelber Rückstand, der sich in Alkalien mit schön rothbrauner Farbe auflöst, eine Reaction, die schon Will und v. Gorup-Besanez angegeben und die bekanntlich auch dem Xanthin, wofür ja Unger zuerst das Guanin hielt, so wie auch dem Tyrosin zukommt. Zur näheren Prüfung dieser Zersetzung wurde eine gröfsere Menge von Guanin in mäfsig starker Salpetersäure in einer Porcellanschale gelöst und die Lösung darauf im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Die Einwirkung geht ohne sichtbare Gasentwickelung vor sich, und nur zuletzt, nachdem die Masse bereits Syrupconsistenz angenommen hat, tritt ein schwaches Blasenwerfen auf. Zuletzt bleibt ein feuerig citronengelber Rückstand, der zur Entfernung aller überschüssigen Salpetersäure noch längere Zeit im Wasserbade erhitzt wurde. Die fein zerriebene Masse löste sich in kochendem Wasser, wenn auch schwierig, so doch gänzlich auf, schied sich aber beim Erkalten zum gröfsten Theil wieder in reinen goldgelben Flocken aus, wobei die

Flüssigkeit eine schwach gelbe Farbe behielt. Dieser Weg wurde daher auch zur Reindarstellung des neuen Körpers von uns eingeschlagen, wobei man jedoch zu bedeutende Wassermengen vermeiden mufs, weil immer ein ziemlich erheblicher Theil noch im Wasser gelöst bleibt. Man übergiefst daher den fein zerriebenen Rückstand mit Wasser, kocht einige Zeit, läfst absetzen, filtrirt und wendet das erkaltete Filtrat, aus dem sich bereits die Verbindung abgeschieden hat, zur neuen Lösung an, was man so oft wiederholt, bis Alles gelöst ist.

In der Kälte scheint die Salpetersäure diese Zersetzung des Guanins nicht zu bewirken, denn vertheilt man frisch gefälltes Guanin in Wasser, so erfolgt auf allmäligen Zusatz von Salpetersäure zuerst vollständige Lösung, bald aber fängt die Ausscheidung von vollkommen farblosem salpetersaurem Guanin an, wodurch endlich die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt. Beim Erhitzen erfolgt natürlich wieder vollständige Lösung, und setzt man dieses im Wasserbade fort, so beginnt alsbald die zersetzende Einwirkung. — Hat man diefs Erhitzen so lange fortgesetzt, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit Ammon keinen bleibenden Niederschlag mehr giebt, ein Zeichen, dafs also alles Guanin zersetzt ist, so kann man auch die neue Verbindung aus der zum starken Syrup eingedampften Masse direct durch Verdünnen mit kaltem Wasser fällen, wodurch sie sich in der oben beschriebenen Form ausscheidet. Durch einmaliges Wiederauflösen in Wasser erhält man sie dann ganz rein.

Der so dargestellte Körper zeigt nach dem Trocknen eine gelbe oder schwach röthlichgelbe Farbe, verbrennt auf dem Platinblech sehr schnell vollkommen, ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter löslich, sehr schwer in Alkohol und unlöslich in Aether. Salz- und Salpetersäure nehmen ihn beim Erwärmen sehr leicht auf, aber beim Er-

kalten scheidet er sich in derselben gelben flockigen Form wieder aus. In Ammon, Kali- oder Natronlauge löst er sich mit schön rothbrauner Farbe. In diesen Lösungen soll nach Will und v. Gorup-Besanez durch Salmiak ein gelber und durch Einleiten von Kohlensäure ein weifser Niederschlag entstehen. Wir haben diese Reactionen nicht immer bestätigt gefunden. Die schön rothbraune Lösung bleibt bei einiger Verdünnung sowohl auf Zusatz von Salmiak, als auch nach dem Einleiten von Kohlensäure klar, in dem Mafse aber, als das freie Alkali durch die Kohlensäure gesättigt wird, nimmt die ursprünglich schön rothbraune Farbe ab, bis sie zuletzt in ein reines Gelb, wie es die rein wässerige Lösung der Verbindung zeigt, übergeht. War die Lösung dabei concentrirter als der Löslichkeit der Verbindung in Wasser entspricht, so scheidet sich jetzt dieser Ueberschufs unverändert wieder aus, im anderen Falle aber entsteht keine Fällung. Mit Salmiak versetzt bleibt dagegen die natronhaltige Lösung klar, was auch zu vermuthen war, da ja die Verbindung selbst in Ammon löslich ist. — Es scheint daher, dafs bei den früher angestellten Versuchen kein reines Object vorgelegen hat, sondern dafs noch unzersetztes salpetersaures Guanin dem gelben Körper beigemischt gewesen ist, welches bekanntlich leicht in Kali- und Natronlauge löslich ist und in diesen Lösungen durch Salmiak oder Einleiten von Kohlensäure unter Ausscheidung von reinem Guanin zerlegt wird.

Die schwach alkalische Lösung des gelben Körpers giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen feuerig-orangerothen, mit essigsaurem Kupferoxyd einen schmutzig-gelbgrünen, mit salpetersaurem Silberoxyd einen orangerothen Niederschlag.

Die von der ersten Ausscheidung des gelben Körpers abfiltrirte Mutterlauge giebt nach weiterem Eindampfen eine zweite Fällung und liefert, auch von dieser getrennt, beim Verdunsten zuletzt einen syrupartigen, krystallinisch erstarrenden

Rückstand. Beim Behandeln dieses Rückstandes mit Alkohol blieb noch eine erhebliche Menge des gelben Körpers zurück, die durch Filtriren von der gelblich gefärbten Flüssigkeit getrennt wurde. Letztere lieferte beim Abdampfen eine schmutziggelbe Krystallisation. Der ganze Rückstand der alkoholischen Lösung wurde in Wasser gelöst und mit essigsaurem Bleioxyd unter Zusatz von etwas Ammon gefällt. Der Bleiniederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt und so eine saure Flüssigkeit erhalten, aus der nach dem Concentriren reine Krystalle von *Oxalsäure* anschossen. Die gewöhnliche Reaction lieferte den Beweis.

Die Analyse des gelben Körpers gab folgende Resultate :

0,257 Grm. Substanz lieferten 0,2182 Grm. Kohlensäure und 0,0453 Grm. Wasser, daraus berechnen sich 23,16 pC. C und 1,96 pC. H.

0,2295 Grm. Substanz lieferten, nach Dumas' Methode verbrannt, 69 CC. Stickgas bei 0° C. und 760mm Barometerstand. Daraus berechnet sich 0,08638 Grm. Stickstoff, entsprechend 38,0 pC. N.

Hiernach hat der Körper die Formel :

$$C^{10}H^{5}N^{7}O^{12}.$$

		Berechnet	Gefunden
C^{10}	60	23,16	23,15
H^{5}	5	1,93	1,96
N^{7}	98	37,84	38,00
O^{12}	96	37,07	36,89
	259.		

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, das Guanin hat durch die Einwirkung der Salpetersäure eine gleiche Zersetzung wie das Tyrosin erlitten, wovon Strecker zuerst nachwies, dafs sich neben salpetersaurem Nitrotyrosin Oxalsäure bilde.

Wir haben demnach :

$$C^{18}H^{11}NO^{6} \qquad C^{18}{}^{H^{10}}_{NO^{4}}\Big\}NO^{6} + NO^{5}HO$$

(Tyrosin) (salpeters. Nitrotyrosin)

und beim Guanin :

$$C^{10}H^{5}N^{5}O^{2} \qquad C^{10}{}^{H^{4}}_{NO^{4}}\Big\}N^{5}O^{2} + NO^{5}HO$$

(Guanin) (salpeters. Nitroguanin.)

7. *Nitroguanin-Silberoxyd* erhält man durch Auflösen von salpetersaurem Nitroguanin in sehr verdünnter Ammonflüssigkeit und Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd. Die entstandene Verbindung bildet einen orangerothen, amorphen voluminösen Niederschlag, der sich nur schwierig auf dem Filter auswaschen läfst. In überschüssigem Ammon, eben so wie in Salpetersäure, ist er nicht ganz unlöslich, daher die Flüssigkeit nach der Fällung genau neutral gemacht werden mufs. Nach dem Trocknen stellt die Verbindung ein kermesrothes schweres amorphes Pulver dar, welches beim Erhitzen auf dem Platinblech schwach verpufft und reines metallisches Silber zurückläfst.

0,1725 Grm. Substanz gaben nach dem Glühen 0,1025 Grm. metallisches Silber. Daraus berechnen sich 59,4 pC. metallisches Silber oder 63,8 pC. Silberoxyd.

Die Silberverbindung hat demnach folgende Formel :

$$C^{10}{}^{H^{4}}_{NO^{4}}\Big\}N^{5}O^{2} + 3\ AgO.$$

			Berechnet	Gefunden
Nitroguanin	1 Aeq.	196	36,1	36,2
Silberoxyd	3 „	348	63,9	63,8
		544.		

0,5708 Grm. Substanz gaben 0,0380 Grm. Wasser und 0,2308 Grm. Kohlensäure.

Daraus berechnet sich die Formel :

$$C^{10}H^{4}N^{6}O^{6}Ag^{3}.$$

		Berechnet	Gefunden
C^{10}	60	11,03	11,0
H^4	4	0,73	0,7
N^6	84	15,44	—
O^9	72	13,24	—
Ag^3	324	59,56	59,4
	544.		

Unser Vorrath an Guanin war erschöpft, daher wir die Arbeit hier abbrechen mufsten. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dafs man aus der Silberverbindung leicht das reine Nitroguanin, so wie die salzsaure Verbindung wird darstellen können, wie es Strecker auch bei den entsprechenden Tyrosinverbindungen gelungen ist.

Beiträge zur Kenntnifs des Harnstoffs;
von *Denselben.*

Durch die Arbeiten von Werther*) sind wir bereits mit einer Reihe Doppelverbindungen des Harnstoffs bekannt geworden, von welchen die Quecksilberchloridverbindung dem Guanin-Quecksilberchlorid ähnlich zusammengesetzt ist. Werther ist es ferner gelungen, Verbindungen mit Chlornatrium und mehreren salpetersauren Salzen zu erzeugen, in welchen aber immer der Harnstoff rein, ohne mit einer Säure verbunden zu sein, vorkommt. Ganz abweichend in der Zusammensetzung ist die von O. Beckmann**) beobachtete Verbindung des Harnstoffs mit Chlorammonium, in welcher auf 2 Aeq. Harnstoff-Chlorammonium

*) Journ. f. pract. Chemie XXXV, 51.

**) Diese Annalen XCI, 367.

1 Aeq. salzsaurer Harnstoff enthalten ist und welcher die Formel $2\,\overset{+}{NH^4ClUr} + \overset{+}{Ur}ClH$ nach Wöhler zukommt. — Es ist uns gelungen die Reihe der Werther'schen Salze um einige zu erweitern, die in dem Folgenden beschrieben werden sollen.

1. *Harnstoff-Chlorcadmium.* — Bei der grofsen Neigung, welche das Chlorcadmium zeigt, Doppelverbindungen mit organischen Basen zu bilden, lag es nahe, auch eine solche mit Harnstoff zu vermuthen, die auch in der That auf sehr leichte Weise zu erhalten ist. Wir schlugen dazu zuerst den von Werther bei der Darstellung des Harnstoff-Quecksilberchlorids betretenen Weg ein, auf welchem auch direct die gewünschte Verbindung mit Chlorcadmium erhalten wurde. Krystallisirtes Chlorcadmium und reiner Harnstoff wurden beide für sich in absolutem Alkohol gelöst und die filtrirten und erkalteten Lösungen mit einander gemischt. Das Harnstoff-Chlorcadmium scheidet sich sogleich in der Form eines weifsen schweren Krystallmehls aus, welches unter dem Mikroscop sich als Drusen sehr feiner nadelförmiger Krystalle zeigt.

Die so erhaltene Verbindung läfst sich aber auch direct aus wässeriger Lösung darstellen, indem man äquivalente Mengen beider Körper in Wasser löst und die Flüssigkeit über Schwefelsäure verdunsten läfst. Die Verbindung scheidet sich nach und nach in ziemlich grofsen schönen Nadeldrusen in beträchtlicher Menge aus; ebenso kann das durch Alkohol gefällte Präparat durch Auflösen in Wasser und allmälige Verdunstung der Lösung in gröfseren Krystallen erhalten werden.

In Wasser ist das Harnstoff-Chlorcadmium in sehr hohem Grade löslich und auch in Alkohol ist es nicht absolut unlöslich. Die wässerige Lösung giebt mit Salpeter- und Oxalsäure sogleich Krystalle von salpetersaurem und oxalsaurem Harnstoff. Auf Platinblech gelinde erhitzt schmilzt

die Verbindung unter Ausstofsung weifser Dämpfe und läfst geschmolzenes Chlorcadmium zurück.

Die Analyse führte zu der Formel:

$$C^2H^4N^2O^2 + 2\ CdCl.$$

0,5793 Grm. Substanz gaben 11,37 pC. Stickstoff, entsprechend 24,4 pC. Harnstoff.

0,811 Grm. Substanz gaben 0,9802 Grm. AgCl, daraus berechnen sich 29,7 pC. Chlor.

0,1607 Grm. Substanz gaben 0,1915 Grm. AgCl, daraus berechnen sich 29,4 pC. Chlor.

0,2333 Grm. Substanz gaben 0,1387 Grm. CdS, entsprechend 46,2 pC. Cd.

				Berechnet	Gefunden
Cd	2	Aeq.	111,5	46,0	46,2
Cl	2	„	70,9	29,3	29,4
Ur	1	„	60,0	24,7	24,4
			242,4.		

2. *Harnstoff-Chlorzink.* — Auch mit dem Chlorzink läfst sich der Harnstoff, obgleich schwieriger, verbinden. Zur Darstellung wurden reiner Harnstoff und reines Chlorzink jedes für sich in absolutem Alkohol gelöst, allein beim Vermischen beider Lösungen erfolgte keine Fällung und selbst die durch Abdampfen stark concentrirte Flüssigkeit zeigte keine Spur einer Krystallisation. Als darauf die syrupdicke Lösung über Schwefelsäure der weiteren Verdunstung überlassen wurde, bildeten sich nach einigen Tagen glashelle harte Krystalldrusen von grofser Schönheit, die bei näherer Prüfung Harnstoff und Chlorzink enthielten und also die gewünschte Verbindung waren. Hat die Krystallisation einmal ihren Anfang genommen, so schreitet sie ziemlich schnell fort und in kurzer Zeit hat man eine ansehnliche Menge der gewünschten Verbindung in schönen Krystallen. — Die Krystalle wurden von der dicken Mutterlauge durch Pressen nach vorherigem

Abspülen mit absolutem Alkohol befreit, darauf in der kleinsten Menge absoluten Alkohols gelöst und aufs Neue zum Krystallisiren gebracht. So erhält man schöne, oft ziemlich regelmäfsig ausgebildete Krystalle, die mit wenigem Alkohol und abgespült über Schwefelsäure getrocknet werden müssen.

Die Verbindung ist sehr zerfliefslich an der Luft und löst sich daher mit der gröfsten Leichtigkeit in der geringsten Menge Wasser und auch Alkohol, selbst absolutem, auf.

Oxal- und Salpetersäure bringen in der wässerigen Lösung Niederschläge von salpetersaurem und oxalsaurem Harnstoff hervor. Nach der Analyse hat die Verbindung die Formel :

$$C^2H^4N^2O^2 + ZnCl.$$

Die Analyse gab folgende Resultate :

0,3438 Grm. Substanz gaben 21,8 pC. N, entsprechend 46,7 pC. Harnstoff.

0,5385 Grm. Substanz gaben 0,6015 Grm. AgCl, entsprechend 27,6 pC. Chlor.

In 0,3633 Grm. Substanz wurde das Chlor auf mafsanalytischem Wege nach Mohr bestimmt. 100 CC. der Silberlösung entsprachen 0,3282 Grm. Cl; verbraucht wurden 30,25 CC. = 0,09928 Grm. Cl, daraus berechnen sich 27,3 pC. Cl.

0,33 Grm. gaben 0,1041 Grm. Zinkoxyd, entsprechend 25,3 pC. Zn.

			Berechnet	Gefunden
Zn	1 Aeq.	32,5	25,5	25,3
Cl	1 „	35,5	27,7	27,6
+ Ur	1 „	60,0	46,8	46,7
		128,0.		

3. *Harnstoff-Chlorkupfer.* — Läfst man eine syrupdicke Mischung von Chlorkupfer und Harnstoff, die mit Salzsäure schwach angesäuert ist, längere Zeit über Schwefelsäure stehen,

so bilden sich nach unbestimmter Zeit kleine blaue Krystalldrusen, in welchen Harnstoff und Chlorkupfer enthalten ist. Die Darstellung dieser Verbindung gelingt lange nicht so leicht, als die vorher beschriebenen, und nur nach manchem vergeblichen Versuch ist es uns gelungen, das Präparat in schönen Krystalldrusen zu erhalten. In den meisten Fällen, namentlich wenn die Lösung eine alkoholische war, setzte sich ein weifslichblaues, in Wasser und Salzsäure sehr schwer lösliches Pulver ab, worin Kupfer und Harnstoff enthalten war, und zwischen diesem bildeten sich dann einzelne gröfsere Krystalle.

Die Verbindung ist in Wasser unter Zersetzung löslich, indem ein weifsliches Pulver in einer blauen Lösung zurückbleibt, welches wir vor der Hand nicht weiter untersucht haben.

Die Analyse führte zu folgender Formel :

$$C^2H^4N^2O^2 + CuCl.$$

0,1802 Grm. Substanz gab 0,0397 Grm. Stickstoff, entsprechend 47,23 pC. Harnstoff.

0,167 Grm. Substanz gab 0,0414 Grm. metallisches Cu, entsprechend 24,79 Grm. Cu.

0,1352 Grm. Substanz gab 0,0337 Grm. metallisches Cu, entsprechend 24,83 pC. Cu.

0,132 Grm. Substanz gab 0,149 Grm. AgCl, entsprechend 27,9 pC. Cl.

Daraus berechnet sich :

			Berechnet	Gefunden
Cu	1 Aeq.	31,68	24,9	24,8
Cl	1 „	35,50	27,9	27,9
Ur	1 „	60,00	47,2	47,2
		127,18.		

Gleich nach der Entdeckung des Oxamids durch Dumas stellte derselbe auch die Hypothese auf, der Harnstoff sei als ein Amid der Kohlensäure zu betrachten, eine Hypothese, die durch die neuesten Arbeiten von J. Natanson*) sehr an Wahrscheinlichkeit gewonnen hat. Nach der bisher gültigen Ansicht ist die Formel des Carbamids $N\left\{\begin{matrix}H\\H\\CO\end{matrix}\right.$ und der Harnstoff wäre demnach eine polymere Verbindung mit der Formel $2\,N\left\{\begin{matrix}H^2\\H^2\\2\,CO\end{matrix}\right.$. — Betrachtet man aber nach Gerhardt die Kohlensäure als C^2O^4, so stellt sich nun auch Identität zwischen den Formeln des Harnstoffs und des Carbamids heraus:

Typus	Carbamid	Harnstoff
$N^2\left\{\begin{matrix}H^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right.$	$N^2\left\{\begin{matrix}H^2\\H^2\\2\,CO\end{matrix}\right.$	$N^2\left\{\begin{matrix}H^2\\H^2\\2\,CO\end{matrix}\right. = C^2H^4N^2O^2.$

Es schien uns interessant genug, die von J. Natanson beschriebenen Bildungsweisen des Harnstoffs zu wiederholen, wodurch wir in den Stand gesetzt sind, die Angaben desselben vollkommen bestätigen zu können.

1. *Einwirkung von Ammon auf carbaminsaures Aethyloxyd (Urethan).*

Der zu diesen Versuchen nöthige Kohlensäureäther wurde aus Oxaläther mit Natrium dargestellt, eine Operation, die sehr interessant ist und so leicht gelingt, dafs sie sich als Vorlesungsversuch eignen möchte.

Der rectificirte Kohlensäureäther wurde in überschüssigem Ammon gelöst und darauf in zugeschmolzenen Röhren 1 bis 1½ Stunde im Oelbade auf 180° erhitzt. Durch die Einwirkung des überschüssigen Ammons auf das zuerst sich bildende carbaminsaure Aethyloxyd wird letzteres zersetzt und

*) Diese Annalen XCVIII, 287.

Harnstoff gebildet, welcher nach dem Verdunsten der Lösung im Wasserbade fast rein zurückbleibt. Die geringe Menge des unzersetzten Urethans wurde mit etwas Aether weggenommen und der Harnstoff durch Umkrystallisiren aus Alkohol mit allen characteristischen Eigenschaften gewonnen.

Geht die Bildung des Harnstoffs durch Einwirkung des Ammons auf Urethan nach folgenden Gleichungen vor sich:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Carbamins.}\\ \text{Aethyloxyd}\end{array}\right\} C^6H^7NO^4 \qquad 1\ \text{Aeq.}\ \overset{+}{\text{Ur}} \quad C^2H^4N^2O^2$$

$$=$$

$$\text{Ammoniak}\ \ \frac{H^3N}{C^6H^{10}N^2O^4} \qquad 1\ \text{„ Alkohol}\ \ \frac{C^4H^6\ \ O^2}{C^6H^{10}N^2O^4}$$

oder

$$\left.\begin{array}{l}\text{Carbaminsäure-}\\ \text{Aethyläther}\end{array}\right\}\frac{NH^2 \left.\begin{array}{c}(C^2O^2)\\ C^4H^5\end{array}\right\}O_2 \quad NH^3}{C^6H^{10}N^2O^4} = \frac{N^2\left\{\begin{array}{l}H^2\\ H^2\ (\text{Harnstoff})\\ 2\,CO\end{array}\right. \quad \left.\begin{array}{c}C^4H^5\\ H\end{array}\right\}O^2}{C^6H^{10}N^2O^4,}$$

so ist es wahrscheinlich, dafs durch Einwirkung künstlicher Basen, Aethylamin, Methylamin u. s. w., auf Kohlensäureäther die copulirten Harnstoffe entstehen, z. B.:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Carbamins.}\\ \text{Aethyloxyd}\end{array}\right\} C^6H^7NO^4 \qquad \text{Methylharnstoff}\ C^4H^6N^2O^2$$

$$=$$

$$\text{Methylamin}\ \ \frac{C^2H^5N}{C^8H^{12}N^2O^4} \qquad \text{Alkohol}\ \ \frac{C^4H^6\ \ O^2}{C^8H^{12}N^2O^4}$$

oder

$$\begin{array}{ccc}\text{Carbaminsäure-Aethyläther} & & \text{Methylcarbamid (Methylharnstoff)}\\ NH^2\left.\begin{array}{c}(C^2O^2)\\ C^4H^5\end{array}\right\}O^2 & & N^2\left\{\begin{array}{l}H^2\\ H(C^2H^3)\\ 2\,CO\end{array}\right\} \quad \text{od.}\ N^2\left\{\begin{array}{l}C^2H^3\\ C^2H^3\end{array}\right.O^2\end{array}$$

$$\frac{\left.\begin{array}{r}\text{Methyl-}\\ \text{amin}\end{array}\right\} N\left\{\begin{array}{l}H\\ H\\ C^2H^3\end{array}\right.}{C^8H^{12}N^2O^4} \qquad \frac{\text{Alkohol}\ \left.\begin{array}{c}C^4H^5\\ H\end{array}\right\}O^2}{C^8H^{12}N^2O^4.}$$

Wir werden einige Versuche in dieser Richtung anstellen, da Herr Natanson in seiner Abhandlung auf diesen Punkt nicht hingedeutet hat.

2. *Einwirkung von Chlorkohlenoxydgas auf Ammoniak.* — Chlorkohlenoxydgas, erhalten durch Einwirkung von Kohlenoxydgas auf siedendes Antimonperchlorid, liefsen wir genau nach Natanson's Vorschrift mit absolut trockenem Ammoniak in einem geräumigen, aufs Sorgfältigste getrockneten Ballon zusammentreten, bis sich eine hinreichende Menge der weifsen Salzmasse gebildet hatte. — Durch wiederholtes Behandeln mit absolutem Alkohol liefs sich endlich der gebildete Harnstoff von der grofsen Menge Salmiak trennen und rein in Krystallen darstellen.

Diese Bildungsweisen lassen demnach, wie Natanson hervorhebt, keinen Zweifel mehr über die Identität des Carbamids und Harnstoffs zu:

$$\begin{matrix} C^2O^2 \\ Cl^2 \end{matrix} + N^2\left\{\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right. = N^2\left\{\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \\ C^2O^2 \end{matrix}\right. + 2\ ClH$$

(Chlorkohlenoxyd) (Harnstoff).

Bestimmung des Chlors in stickstoffhaltigen organischen Substanzen;

von *Denselben.*

I. *Analytische Belege für die bei unseren Untersuchungen befolgte Methode der Chlorbestimmung.*

Bei Bestimmung des Chlors in den oben angeführten Guanin- und Harnstoff-Doppelverbindungen wurde, wie schon Seite 324 bemerkt, folgendermafsen verfahren: Die abge-

wogene Substanz wurde mit etwas entwässertem reinem kohlensaurem Natron im Agatmörser fein zerrieben, das Gemisch in einen Porcellantiegel gebracht, der Mörser mit einer Mischung von etwa 1 Theil salpetersaurem Ammon und 4 Theilen kohlensaurem Natron nachgespült und die Substanz damit überdeckt. Nach dem Schmelzen, bei welcher Operation die Einwirkung des salpetersauren Ammons nicht zu stark sein, d. h. kein Verglimmen stattfinden darf, wurde die Masse mit Wasser ausgezogen, die erhaltene Flüssigkeit mit Salpetersäure angesäuert und filtrirt. Das hierauf aus dem Filtrate gefällte Chlorsilber wurde nun im Porcellantiegel unter vorsichtigem Hin- und Herbewegen bis zum vollständigen Schmelzen erhitzt, dasselbe sodann durch zugesetztes reines Zink und verdünnte Schwefelsäure reducirt und in der vom metallischen Silber und Paracyansilber abfiltrirten Flüssigkeit das Chlor auf die gewöhnliche Weise durch Silbersalzlösung bestimmt.

Um die Genauigkeit dieses Verfahrens zu prüfen, stellten wir Gegenversuche mit abgewogenen Mengen von Chlor- und Cyanmetallen an.

Analyse I. Angewandt : Chlornatrium = 0,7352, mit 10 CC. einer titrirten Cyankaliumlösung = 0,01998 Cy.

Der Gesammtniederschlag von Chlor- und Cyansilber wog bei 100° getrocknet 1,9063 (berechnet 1,9070).

Dieser Niederschlag nach unserem Verfahren behandelt lieferte zuletzt 1,8046 Chlorsilber statt 1,8040, in Procenten 100,04 statt 100,00.

Analyse II. Angewandt : Chlornatrium = 0,3218, mit 20 CC. der titrirten Cyankaliumlösung = 0,03996 Cy.

Der Gesammtniederschlag von Chlor- und Cyansilber wog 0,9943, berechnet 0,9956.

Beim Behandeln desselben wie in I. wurden zuletzt erhalten 0,7906 AgCl statt 0,7896 ; in Procenten 100,12 statt 100,00.

II. Gewichtsbestimmung des Cyans neben Chlor.

Auf das angeführte Verfahren der Chlorbestimmung in stickstoffhaltigen organischen Körpern läfst sich auch noch leicht eine Methode der gewichtlichen Bestimmung des Cyans neben Chlor gründen, die gar nicht unzweckmäfsig sein dürfte.

Hat man in einer Substanz Chlor und Cyan neben einander zu bestimmen, so fällt man in der Lösung derselben das Cyan mit dem Chlor durch Silbersolution, trocknet den Niederschlag bei 100°, wiegt, schmilzt ihn unter Umschwenken bis alles Cyan entwichen, reducirt das zurückbleibende Gemisch von Chlor- und Paracyansilber wie oben angegeben, und bestimmt in der dadurch erhaltenen Flüssigkeit das Chlor wie gewöhnlich. Zieht man nun die erhaltene Menge Chlorsilber von der Quantität des anfänglich erhaltenen gemischten Niederschlags ab, so mufs die resultirende Zahl die Menge des Cyansilbers bezeichnen, welche in dem gemischten Niederschlag enthalten war.

Wir haben zur Prüfung dieser sehr einfachen Methode der gewichtsanalytischen Trennung von Chlor und Cyan ebenfalls mehrere Versuche angestellt und dabei ganz genaue Resultate erhalten. Ueber das practische Verfahren bei derselben sind weitere Details überflüssig, da dasselbe ganz dem in I. angegebenen entspricht; wir haben hierüber nur noch zu bemerken, dafs es am zweckmäfsigsten ist, beim Auswaschen der gemischten Chlor- und Cyansilberniederschläge im Porcellantiegel die Waschwasser auf gewogene Filter zu geben und erst zuletzt nach beendigter Analyse die Verhältnisse von Chlor- und Cyansilber in den auf dem Filter befindlichen kleinen Spuren durch Rechnung aus den übrigen Resultaten zu bestimmen.

Ueber das Bor;

von *F. Wöhler* und *H. Sainte-Claire Deville.*

(Zweite Abhandlung.)

Wir haben in einer früheren Mittheilung *) ein neues Verfahren beschrieben, nach welchem man das Bor in zwei verschiedenen Zuständen, als graphitartiges Bor und als diamantartiges Bor, erhält. Seitdem haben wir zu wiederholten Malen krystallisirtes Bor dargestellt und seine physikalischen Eigenschaften möglichst sorgfältig untersucht, und zugleich jedesmal die untersuchten Substanzen der Analyse unterworfen. In dem Folgenden geben wir die Resultate dieser Versuche.

Das krystallisirte durchsichtige Bor zeigt verschiedene Farben, von der dunkelgranatrothen, so dafs es selbst in dünnen Schichten undurchsichtig ist, bis zur honiggelben, wo es fast farblos ist. Wir haben das Bor in diesen verschiedenen Zuständen untersucht und gefunden, dafs sich seine Zusammensetzung zugleich mit der Färbung etwas ändert. Wir haben jetzt drei verschiedene Varietäten, welche uns dieselbe Krystallform zu besitzen scheinen, so viel man wenigstens nach einigen Winkeln urtheilen kann, welche an zweien derselben gemessen wurden. Aber eine dieser Varietäten wurde in so deutlichen und glänzenden Krystallen erhalten, dafs die Winkel sich mit Genauigkeit bestimmen liefsen. Das krystallisirte Bor hat zur Grundform ein quadratisches Prisma, an welchem, berechnet nach der Neigung der Flächen des am stärksten ausgebildeten Octaëders, die Hauptaxe zu den Nebenaxen im Verhältnisse 0,577 zu 1 steht.

---

*) Diese Annalen CI., 113.

Die an dem Krystall beobachteten Formen sind : zwei Octaëder (111), (221), welche auf die Kanten der Basis aufgesetzt sind, das Prisma (110) und ein zweites Prisma (100), dessen Flächen die Kanten des ersteren abstumpfen. Die Neigungen dieser Flächen gestatten, das Bor als mit dem Zinn isomorph zu betrachten. Wir verdanken diese Bemerkung den Herren Sella und Sartorius von Waltershausen*). In dem Folgenden geben wir die Winkel (der Normalen der Flächen), welche wir gefunden haben :

	Gefunden	Berechnet	nach Hrn. Sella
110 zu 221	31°29′		31°33′
221 zu 111	19°36′		19°27′
der aneinanderliegenden Flächen des Octaëders 111	77°50′	77°50′	
der abwechselnden Flächen . .	53°	53° 2′	
der nebeneinanderliegenden Flächen der beiden Prismen 110 zu 100	45°		
der abwechselnden Flächen . .	90°		

*) Während wir unsere Messungen ausführten, erhielt Herr v. Senarmont von Herrn Sella einen Brief, welchem wir Folgendes entnehmen :

„Herr Govi war im Besitz des von Wöhler und Deville dargestellten Bors. Ich habe drei kleine Krystalle gemessen, deren gröfste Dimensionen zwischen $1/_{3}$ und $1/_{6}$ Millimeter schwankten. Ich finde, dafs diese Krystalle dem quadratischen Systeme angehören. Diefs ist sehr merkwürdig, denn unter den Metallen, deren Krystallform bekannt ist, hat nur das Zinn eine andere als reguläre oder rhomboëdrische Form. Aber was noch merkwürdiger ist, das ist der Isomorphismus des Bors mit dem Zinn. Ich finde in der That nach den von Miller gegebenen Messungen, indem ich die Formeln der Flächen etwas anders schreibe, wie bei dem Bor die Flächen (100), (110), (221), und den Winkel der Normalen für (110) zu (221) = 31°26′. Nur fehlt am Bor die an den Krystallen des Zinns am meisten entwickelte Fläche, deren Formel, bezogen auf die Form des Bors, (332) sein würde“.

Die ausführlichen Messungen, welche Herr Prof. von Waltershausen vorgenommen hat, werden wir nächstens mittheilen.

Der gemessene Krystall war dunkelgranatroth, jedoch durchsichtig.

Das specifische Gewicht des Bors ist 2,68, also etwas gröfser als das des Siliciums. Man wird bemerken, dafs das specifische Gewicht des Siliciums auch das der Kieselsäure ist, das specifische Gewicht des Bors aber erheblich gröfser als das der Borsäure, und das specifische Gewicht des Diamants sehr grofs im Verhältnifs zu der der flüssigen Kohlensäure. Indem wir hier eine Zusammenstellung machen, welche spätere Untersuchungen rechtfertigen können, bemerken wir noch, dafs in dieser Reihe vor dem Silicium das Aluminium kommt, dessen specifisches Gewicht kaum zwei Dritttheile von dem des Corunds beträgt.

Die Härte des Bors ist bei verschiedenen Krystallen ziemlich verschieden, doch stets weit gröfser als die des Corunds. In dieser Beziehung mufs man die drei Varietäten von Krystallen, deren wir bereits erwähnten, unterscheiden :

1) Das Bor bildet metallglänzende Blätter, deren Glanz wenigstens dem des Diamants gleich kommt; es sieht schwarz und undurchsichtig aus, ist jedoch in den dünneren Theilen eines Krystalls durchscheinend. Diese Art Bor hat einen sehr deutlichen Blätterdurchgang und die Krystalle sind defshalb ziemlich zerbrechlich, aber seine Härte ist sehr bedeutend; es ritzt den Diamant. Ein Diamant mit natürlichen Flächen, welcher durch Diamantpulver nur sehr langsam angegriffen wird, liefs sich mittelst Bor an den Kanten in der Art abschleifen, dafs vorher daran vorhandene Vertiefungen und Erhöhungen ganz verschwanden. Herr Quillot, ein geschickter Steinschleifer, welcher diese Versuche in seinem Atelier anstellen liefs und sie mit Aufmerksamkeit verfolgte, theilte uns mit, dafs das Bor, wiewohl es den Diamant angreift, doch langsamer als das Diamantpulver darauf einwirkt, und dafs nach Verlauf einer gewissen Zeit das Werkzeug,

auf welches das Borpulver aufgetragen ist, sich verschmiert, was für das Bor eine geringere Härte als für den Diamant anzeigt. Diese Varietät des Bors bildet sich jedesmal, wenn man bei der Darstellung desselben die Borsäure und das Aluminium nur kurze Zeit in Berührung läfst und wenn die Operation bei niedriger Temperatur vor sich geht; doch scheinen uns diese Bedingungen für die Entstehung dieser Varietät Bor noch nicht ganz definitiv festgestellt zu sein. Es sind darin enthalten :

Kohlenstoff	2,4	pC.
Bor	97,6	„
	100,0.	

Die Analyse des Bors ist eine Operation, wobei wir einige Schwierigkeiten zu überwinden hatten. Wir verfuhren in folgender Weise. Das abgewogene und in ein Platinschiffchen gebrachte Bor wurde in einer langen Röhre von böhmischem Glase, die da, wo das Platinschiffchen sich in ihr befand und das Chlor zuströmte, bis zum Erweichen des Glases erhitzt war, in einem Chlorstrome verbrannt. Es bildet sich Chlorbor, welches entweicht, und es bleibt Kohle zurück, die man wägt und dann im Sauerstoffstrome verbrennt, wobei man die gebildete Kohlensäure auffängt; oft hat die Kohle noch die Form der Borkrystalle, welche man in das Platinschiffchen gab. Bei dieser Operation bildet sich stets eine geringe Menge eines weifsen, schwach gelblichen Sublimats, welches in Berührung mit Wasser sich erhitzt und sich darin, namentlich bei längerer Einwirkung desselben, fast vollständig auflöst. Man findet darin Chlorschwefel, von der Einwirkung des Chlors auf das vulkanisirte Caoutchouc herstammend, und Borsäure, deren Sauerstoff durch den Chlorstrom geliefert wurde, welcher stets etwas Sauerstoff enthält, mag nun dieser herrühren noch von der ursprünglich im Apparat enthalten gewesenen Luft, oder von der Einwirkung

der Salzsäure auf den Braunstein, oder von der Feuchtigkeit des Gases, welches man mittelst der gewöhnlich zu diesem Zweck angewendeten Apparate nur äufserst schwierig vollständig trocknen kann. Unter diesem Einflufs bildet sich eine flüchtige feste, durch Wasser zu Chlorwasserstoff und Borsäure zersetzbare Substanz, von welcher man bei der Darstellung des Chlorbors ansehnliche Mengen erhält; wir beabsichtigen, ihre Natur und Zusammensetzung genauer zu erforschen.

Es kann auch vorkommen, dafs dieses Sublimat Aluminium enthält. Um dieses nachzuweisen, dampft man die Auflösung des Sublimats fast bis zur Trockne ab, und setzt etwas Fluorwasserstoff-Fluornatrium (besser Fluorammonium) und überschüssige Schwefelsäure zu. Man erhitzt alsdann, bis die Schwefelsäure zu verdampfen beginnt, und behandelt den Rückstand mit Wasser. Bei dem Filtriren der Flüssigkeit hinterbleibt eine kleine Menge einer sandartigen Substanz, welche von Kieselerde herrührt, die aus dem Fluornatrium oder auch aus dem Bor stammt, welches letztere Silicium enthalten kann. Die Flüssigkeit, mit Ammoniak versetzt und zum Kochen erhitzt, hat uns für die Proben der Varietät des Bors, welche wir eben besprachen, keine Thonerde ergeben; enthält sie Thonerde, so wird diese nach den bekannten Methoden bestimmt.

II) Das Bor zeigt sich auch in Form vollkommen farbloser und durchsichtiger Krystalle, welche als lange ausgezackte Prismen an einander gereiht sind, wie die Zähne einer Säge. Manchmal erhält man sehr kleine Krystalle, welche wirklich prismatisch sind und an den Enden 8 Flächen zeigen, die wahrscheinlich den oben besprochenen Octaëdern angehören. Sie sind im höchsten Grade diamantglänzend, aber ihre Härte ist etwas geringer als die der vorhergehenden Varietät. Auch scheinen Säuren und namentlich Königs-

wasser bei lange andauernder Einwirkung ihre Oberfläche etwas anzugreifen. Man erhält diese Krystalle jedesmal, wenn man Borsäure mit einem Ueberschufs von Aluminium in einem Kohletiegel lange Zeit sehr stark erhitzt. Man mufs mindestens 5 Stunden lang die Temperatur auf Nickelschmelzhitze halten; nur wenige Tiegel widerstehen hierbei.

Die Zusammensetzung dieser Varietät des Bors ist sehr schwankend. Die folgende Analyse giebt eine Vorstellung von dem durchschnittlichen Verhältnifs der darin enthaltenen Bestandtheile; sie wurde mit sehr schönen, ausgewählten Krystallen angestellt :

Kohlenstoff	4,2	pC.
Aluminium	6,7	„
Bor	89,1	„
	100,0.	

Wenn es gelingt, etwas voluminöse Krystalle, die nicht Zusammenwachsungen einzelner Individuen sind, von dieser Substanz darzustellen, so wird dieselbe gewifs als Edelstein Anwendung finden können.

III) Die härteste Varietät des Bors, die noch bei weitem härter ist als die zuerst besprochene, wird erhalten, indem man wiederholt überschüssige Borsäure auf Aluminium bei einer so hohen Temperatur einwirken läfst, dafs die Borsäure sehr rasch verflüchtigt wird; um 1 bis 2 Gramm dieser Varietät zu erhalten, mufs man in verschlossenen Gefäfsen, in Apparaten von dichter Kohle, 20 bis 30 Grm. Borsäure verdampfen und jedesmal 2 bis 3 Stunden lang erhitzen. Es bleibt alsdann in dem Tiegel eine blasige Masse von rother, ins Hell-Chocoladefarbige ziehender Farbe, welche der Varietät des Diamants, die als *Bowr* bezeichnet wird, ganz ähnlich aussieht; dieselbe ist mit sehr stark glänzenden Borkrystallen überzogen, welche man durch Behandlung mit Natron und Salzsäure von Eisen oder anderen Metallen und

Aluminium befreien mufs. Leider läfst sich das Bor auf diese Art nicht von der Thonerde befreien, die es durchzieht und deren Gegenwart leicht erkennbar ist. Defshalb können wir auch die Analyse dieser Varietät Bor hier nicht geben, obgleich uns die letztere von allen drei Varietäten dieser Substanz die härteste zu sein scheint *).

Diese Art Bor zeigt sich unter dem Mikroscop als ganz und gar aus kleinen Krystallen zusammengesetzt; auch mit blofsem Auge lassen sich deutlich Kryställchen erkennen, die indessen nur sehr klein sind und sich der Messung entziehen. Die Härte dieses Körpers ist so grofs, dafs sie, nach Herrn Guillot, der des Diamants nicht nachsteht, und wenn man ihn zum Schleifen anwendet, so zeigt er nachher denselben Grad der Feinheit wie vorher, was, wie es scheint, etwas dem guten Diamantpulver Eigenthümliches ist. Er läfst sich nur mit äufserster Schwierigkeit zerdrücken und bietet auch in dieser Beziehung die gröfste Aehnlichkeit mit der Art Diamant, welche die Steinschleifer als *Bowr* bezeichnen.

Wir haben noch darauf einzugehen, wie die Analysen aufzufassen sind, deren Resultate oben angegeben wurden.

Der Kohlenstoff, welchen wir in den Borkrystallen gefunden haben, mufs nothwendig als Diamant in denselben enthalten sein. Denn, wie aus allen unseren Analysen hervorgeht, in dem Mafse, als der Gehalt an Kohlenstoff zunimmt, scheint auch die Durchsichtigkeit zuzunehmen; und andererseits weifs man, dafs einige Tausendtheile schwarzer Kohle und selbst noch weniger hinreichen, Glasmassen, in welchen

*) Man wird bemerken, dafs die Thonerde, in Gegenwart des Chlors und des Kohlenstoffs, welchen das Bor enthält, Kohlenoxyd und Chloraluminium geben kann. Wir haben bei allen unseren Analysen grofse Sorgfalt darauf verwenden müssen, vorher die Krystalle sorgfältigst auszulesen, um dieser Fehlerquelle möglichst zu entgehen.

man den Kohlenstoff nicht mit der durch ihn gefärbten Substanz verbunden annehmen kann, intensiv dunkel zu färben. — Man mufs aufserdem auch annehmen, dafs der Kohlenstoff mit dem Bor, von welchem er doch in seiner Krystallform abweicht, zusammenkrystallisirt ist. Diese Annahme steht in Einklang mit einigen Thatsachen, nach welchen eine Substanz, wenn in vorherrschender Menge vorhanden, anderen Substanzen, mit welchen sie gewisse Analogieen in dem chemischen Verhalten hat, ihre Krystallform gleichsam aufzwingen kann. Der Thonerdegehalt einiger Hornblendearten giebt hierfür ein Beispiel ab. Aufserdem steht es noch gar nicht fest, ob nicht der Diamant, wie eine so grofse Zahl der natürlich vorkommenden Körper, dimorph ist und unter noch unbekannten Umständen die Form des Bors annehmen kann. Der selenhaltige Schwefel, welchen man künstlich aus einer Lösung von Selen und Schwefel in Schwefelkohlenstoff erhalten kann, bietet etwas Analoges. Der Schwefel wird alsdann, wenn man gewisse Vorsichtsmafsregeln beobachtet, selenhaltig. Die Menge des ihm beigemischten Selens kann, bei der geringen Löslichkeit des letzteren, nur klein sein, aber die Anwesenheit des Selens, dessen Krystallform doch mit der des Schwefels Nichts gemein hat, läfst sich in dem so dargestellten selenhaltigen Schwefel, dessen Winkel mit den von Mitscherlich für den rhombischen Schwefel angegebenen übereinstimmend gefunden wurden, sehr leicht qualitativ nachweisen.

Uebrigens bedarf der Isomorphismus der einfachen Körper und das Zusammenkrystallisiren derselben noch experimentaler Untersuchungen, die mit der kleinen Zahl solcher Substanzen anzustellen wären, welche sich bezüglich ihres chemischen Verhaltens so nahe stehen, dafs sie sich nicht nach festen Aequivalentverhältnissen, sondern zu blofsen Mischungen mit einander vereinigen. In dieser Art könnten

der Kohlenstoff, das Bor und das Silicium*) sich gegenseitig auflösen, ohne feste Verbindungen einzugehen, und in dem krystallisirten Bor enthalten sein, ohne dafs dieses eine andere Krystallform zeigte. Das Gegentheil findet statt, wenn das Silber, das dem Blei so nahe steht, sich in diesem auflöst. Bekanntlich (das Verfahren, diese beiden Metalle durch Krystallisation von einander zu trennen, beruht auf dieser Thatsache) krystallisirt das Blei dann aus, ohne erhebliche Menge Silber mit sich zu ziehen; es scheidet sich aus wie ein wasserfreies Salz aus einer gesättigten wässerigen Lösung.

Diese Bemerkungen finden Anwendung auf das Aluminium, dessen Anwesenheit in dem Bor nach sehr veränderlichen Verhältnissen (im Betrag von 0 bis 13 pC.) niemals eine wahre chemische Verbindung anzeigt; denn der Formel AlB_7 würden schon nahezu 20 pC. Aluminium entsprechen. Diese neue Thatsache wird, wie wir hoffen, mit dazu beitragen, die Bedingungen erkennen zu lassen, unter welchen man die chemisch-einfachen Körper als isomorph betrachten kann; sie kann auch die von dem einen von uns schon ausgesprochene Ansicht unterstützen, nach welcher das Aluminium mit demselben Recht mit dem Kohlenstoff und dem Bor in eine Reihe zu setzen wäre, mit welchem das Antimon mit dem Stickstoff und dem Phosphor in eine Reihe gestellt wird.

*) Wir sagen das Silicium, obgleich desselben nicht in den in dieser Abhandlung angeführten Analysen erwähnt wurde, weil in mehreren Fällen seine Anwesenheit angezeigt war.

Ueber ein mexicanisches Meteoreisen;

von Dr. G. *Jordan*.

Zur Vervollständigung der Geschichte der merkwürdigen Meteoreisenmassen aus Mexico, über welche Oberbergrath Burkart neuerlich die ausführlichsten Nachrichten mitgetheilt hat*), giebt Herr Dr. Jordan in Saarbrück von dem in seinem Besitz befindlichen Stück, dessen schon Bd. XCVIII, S. 384 erwähnt wurde, die folgende nähere Beschreibung:

„Das Stück Meteoreisen von Jiquipilco in Mexico, das ich der Güte meines Freundes G. A. Stein verdanke, bildet eine vollständige, individualisirte Masse, deren Gestalt etwa mit der einer Birne vergleichbar ist, wenn man sich eine solche der Länge nach, an der dickeren Hälfte von drei Seiten, an der dünneren von zwei Seiten zusammengedrückt und etwas gebogen, mit theils abgerundeten, theils ziemlich scharfen Kanten und mit Fingereindrücken, von welchen der tiefste und längste an dem unteren dickeren Ende liegt, versehen denkt. Geht man von der Vorstellung eines einstmals leicht veränderlichen Aggregatzustandes der Masse aus, so wird man auf den Typus der Tropfenform geführt, während die Unregelmäfsigkeiten der Oberfläche äufseren Einwirkungen auf den noch nicht völlig erstarrten Körper zugeschrieben werden könnten. — Das Gewicht beträgt 5¼ Pfund K., die Länge 17 Centimeter, die gröfste Breite 8, die gröfste Dicke 7 CM.

„Der äufsere Theil der Masse besteht aus einer oxydirten, dem dichten Brauneisenstein, zum Theil auch dem Brauneisen-

---

*) v. Leonhard u. Bronn's Jahrbuch der Mineralogie 1856, H. 3, S. 257.

ocker ähnlichen Rinde, auf welcher hier und da gelbe Tröpfchen von Eisenchloridlösung zum Vorschein kommen. Eine etwa 4 CM. lange und $2\frac{1}{2}$ CM. breite Fläche am mittleren Theile der Masse war an Stelle der Rinde mit einem dünnen Ueberzug neueren Eisenrostes bedeckt, unter welchem Feilstriche zu erkennen waren. An dieser Stelle waren nie jene Tröpfchen zu bemerken.

„Zum Anschleifen wurde die erwähnte, schon früher einmal mit der Feile angegriffene Stelle benutzt. Dabei zeigte sich die oxydirte Rinde in sehr verschiedener Dicke, von der eines Kartenblattes bis zu einigen Millimetern. Die Wittmannstätten'schen Figuren verriethen sich schon beim Poliren der Fläche und traten nach dem Aetzen in voller Schönheit hervor. Sie bilden mehrentheils gröfsere und kleinere, von nicht ganz gerade verlaufenden schmalen Leisten von Schreibersit eingefafste, bald fast rechtwinkelige, bald mehr schiefwinkelige Parallelogramme, zwischen denen Trapeze, Trapezoïde und Dreiecke eingelagert sind. Gestalt und Gruppirung der Figuren sind ganz ähnlich denen auf einer polirten und theilweise geätzten, theilweise blau angelaufenen Fläche eines früher von Freund Stein erhaltenen Stückes der ursprünglich 13 Pfund schweren Masse, welche Dr. Uricoechea analysirt hat. An manchen Leisten von Schreibersit an beiden Stücken und besonders schön auf der blau angelaufenen Fläche unterscheidet man deutlich zwei aneinander geschmiegte Plättchen. Ein Blick auf diese Figuren, hier wie an anderen Meteoreisen, verleitet mich zu der Vorstellung von der Entstehung dieser Massen aus einem Haufwerk einzelner, ursprünglich getrennt gewesener (krystallinischer) Körper, welche im noch glühenden Zustande durch anziehende Kräfte zusammengeschweifst wurden *).

*) Eine andere Vorstellung wäre, dafs diese Eisenmassen sich lange Zeit hindurch in einem glühenden, also erweichten Zustande befunden

„Dieses Eisen ist nicht passiv, wie eine Probe mit Kupfervitriollösung zeigte. In der Rinde war kein anderes Mineral, kein Olivin, kein Schwefeleisen zu entdecken.“

Zu der Analyse dieses Meteoreisens, welche von Herrn Nason in meinem Laboratorium gemacht wurde, dienten die von Dr. Jordan übersandten, beim Abfeilen gewonnenen Spähne. Es wurden davon 5 Grm. in verdünnter Salzsäure aufgelöst. Das sich entwickelnde Wasserstoffgas hatte einen nur sehr schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff. Der schwarze, unlösliche Rückstand betrug 0,108 Grm., also 0,216 pC. Er bestand, wie gewöhnlich, wesentlich aus Phosphornickeleisen. Im Ganzen wurden folgende Bestandtheile gefunden :

Eisen	90,133
Nickel mit etwas Kobalt	7,241
Phosphor	0,376
Unlöslicher Rückstand	0,216
Schwefeleisen	Spur
Verlust	2,034
	100,000.

Der Verlust besteht wenigstens grofsentheils aus Sauerstoff, und beruht auf dem Umstand, dafs die Feilspähne etwas gerostet waren. In der Zusammensetzung stimmt also dieses Eisen sehr nahe mit der von Dr. Pugh analysirten 220 Pfund schweren Masse von Jiquipilco überein, welche im Besitz des Herrn Stein ist *). W.

---

hätten, während dessen sich das krystallinische Gefüge bilden und die krystallinische Ausscheidung des Phosphornickeleisens stattfinden konnte. Wenigstens könnte dafür die Erfahrung sprechen, dafs dicke Massen von feinkörnigem Roh- und Stabeisen, Monate lang in glühendem Zustand erhalten, ein so grofsblätteriges Gefüge annehmen, dafs grofse Würfel daraus gespalten werden können. Vgl. Pogg. Ann. XXVI, 182. W.

*) Diese Annalen XCVIII, 385.

Ueber die Darstellung und einige Eigenschaften des Magnesiums;

von *H. Sainte-Claire Deville* und *Caron*.

Die Untersuchung der chemischen und physikalischen Eigenschaften des Magnesiums bietet ein besonderes Interesse in der Beziehung, den Platz bestimmen zu lassen, welcher diesem Metall in der von Thénard aufgestellten Classification der Metalle anzuweisen ist.

Die chemischen Eigenschaften des Magnesiums hat Bussy sehr sorgfältig studirt, welchem man die Entdeckung dieses Metalls verdankt, und alle Versuche, die wir mit gröfseren Mengen dieses Körpers angestellt haben als man zur Zeit von Bussy's Untersuchung hätte erhalten können, haben die von ihm angegebenen Resultate bestätigt. Dasselbe gilt bezüglich dessen, was Bunsen gefunden hat, welcher verhältnifsmäfsig grofse Mengen von Magnesium, das auf electrolytischem Wege dargestellt war, zu seiner Verfügung hatte.

Doch giebt es eine Eigenschaft des Magnesiums, welche noch nicht wahrgenommen wurde*) und auf die wir durch diese Mittheilung aufmerksam machen wollen; eine Eigenschaft, die das Magnesium mit dem ihm in so vielen Beziehungen nahestehenden Zink gemein hat. Das Magnesium ist flüchtig wie das Zink, und zwar verflüchtigt es sich nahezu bei derselben Temperatur wie das letztere Metall. Wir haben mit Leichtigkeit etwa 30 Gramm in einem aus dichter Kohle angefertigten Apparat, wie ihn der eine von uns schon früher

*) Wöhler bemerkte bereits, dafs das Magnesium ein flüchtiges Metall sein mufs, da es beim Erhitzen in der Luft mit weifser *Flamme*, wie Zink, unter Bildung eines weifsen Dampfs von Magnesia verbrennt (diese Annalen LXXVIII, 369). D. R.

beschrieben*), destillirt. Wenn das Magnesium rein ist, so verflüchtigt es sich ohne einen Rückstand zu lassen, und das sublimirte Metall ist weifs, mit einer kleinen Menge von Magnesia umgeben. Unreines Magnesium läfst in dem Kohleschiffchen eine gewisse Menge einer schwarzen, sehr leichten und complicirt zusammengesetzten Substanz zurück, welche wir später besprechen werden, und das destillirte Magnesium ist alsdann mit kleinen farblosen und durchsichtigen Nadeln besetzt, welche sich leicht in Magnesia und Ammoniak zersetzen; es wird hiernach die Existenz einer Verbindung von Magnesium und Stickstoff wahrscheinlich, welche den merkwürdigen Stickstoffverbindungen analog wäre, die Wöhler und H. Rose für eine Reihe unzerlegbarer Substanzen kennen gelehrt haben.

Das Magnesium schmilzt bei einer dem Schmelzpunkt des Zinks sehr nahen Temperatur. Etwas stärker erhitzt entzündet es sich und brennt es mit heller Flamme, in welcher man von Zeit zu Zeit blaue Strahlen wahrnimmt, namentlich wenn man den Sauerstoffstrom eines Knallgasgebläses auf das geschmolzene Metall leitet. Die Verbrennung des Magnesiums geht unter allen den Erscheinungen vor sich, die für das Zink beobachtet sind, und wie sie bei einem flüchtigen Metall, dessen Oxyd nicht flüchtig und unschmelzbar ist, sein müssen: es zeigt sich eine glänzende Flamme, Bildung von Magnesia-Pompholix und rasche Verbrennung.

Das specifische Gewicht des Magnesiums fanden wir = 1,75. Wir untersuchen jetzt seine Hämmerbarkeit, seine Ductilität und die damit in Zusammenhang stehenden physikalischen Eigenschaften; wir werden auch die Leitungsfähigkeit dieses Metalls für Electricität kennen lehren, welche Bestimmung wegen des ungemein niedrigen specifischen Ge-

*) Ann. ch. phys. [3] XLVI, 182.

wichts des Magnesiums von Interesse ist. Dieses Metall läfst sich sehr gut feilen, und nimmt eine vortreffliche Politur an. An der Luft erhält es sich ziemlich gut, wenn es rein und seine Oberfläche polirt ist; auch in dieser Beziehung ist es dem Zink vergleichbar, welches übrigens vielleicht ein wenig besser der Einwirkung der Luft widersteht.

Zur Darstellung des Magnesiums wenden wir ein schon zur Reduction des Aluminiums befolgtes Verfahren an, welches man indessen für das Magnesium etwas abändern mufs, da das letztere Metall specifisch leichter ist als die Masse, in welcher es sich bildet.

Man stellt Chlormagnesium mit möglichster Sorgfalt nach dem gewöhnlichen Verfahren dar; man mischt 600 Grm. dieses Salzes mit 100 Grm. vorher geschmolzenem Chlornatrium (oder besser mit der von Wöhler empfohlenen Mischung von Chlornatrium und Chlorkalium) und 100 Grm. reinem Fluorcalcium, welche Zusätze vorher gepulvert wurden; zu diesem Gemenge setzt man 100 Grm. Natrium in Stücken, und mengt Alles gut zusammen. Diese Masse trägt man mittelst eines Eisenblechs in einen stark glühenden irdenen Tiegel ein, und schliefst letzteren mit seinem Deckel. Nach einiger Zeit macht sich die Einwirkung bemerkbar; wenn alles Geräusch aufgehört hat, nimmt man den Deckel des Tiegels hinweg und rührt mit einer eisernen Stange, bis das Gemenge der geschmolzenen Substanzen gleichförmig und der obere Theil der flüssigen Masse rein ist. Man sieht dann deutlich die Magnesiumkügelchen; man läfst den Tiegel aufserhalb des Ofens erkalten, und wenn die Salzmasse nahe daran ist zu erstarren, rührt man noch einmal um und vereinigt mit der Eisenstange die kleinen zerstreuten Metallmassen. Dann giefst man auf eine Eisenplatte aus, und nach dem Zerschlagen der Masse kann man die Magnesiumkügelchen aus ihr

auslesen*). Man kann alsdann die Masse noch ein- oder zweimal umschmelzen, und findet jedesmal noch etwas Magnesium. 600 Grm. Chlormagnesium und 100 Grm. Natrium gaben uns 45 Grm. Magnesium.

Das so erhaltene rohe Magnesium wird in einem aus dichter Kohle angefertigten Schiffchen in eine aus demselben Material bestehende Röhre gebracht, und zu starkem Rothglühen, fast zum Weifsglühen erhitzt, während ein langsamer Strom von Wasserstoffgas durch die Röhre geleitet wird. Man legt die Röhre stark geneigt in den Ofen, und alles verflüchtigte Magnesium condensirt sich dann vor dem Kohleschiffchen und läfst sich nach dem Erkalten leicht herausnehmen. Man schmilzt es dann in einem Gemenge von Chlormagnesium, Chlornatrium und Fluorcalcium. Durch allmälig vermehrten Zusatz des letzteren macht man das Salzgemisch weniger schmelzbar als das Magnesium, so dafs man letzteres in dem Augenblick abgiefsen kann, wo das erstere erstarrt.

*) Ich habe mich durch öftere Wiederholung dieses Verfahrens von seiner Zweckmäfsigkeit überzeugt. Man erhält dadurch das Magnesium in silberweifsen Kugeln von einer Gröfse, wie man sie nie vorher gesehen hat. Eine partielle, sehr glänzende Verbrennung durch den Zutritt der Luft scheint nicht zu vermeiden zu sein. Mir scheint es besser, die Salzmasse mit dem Magnesium erstarren zu lassen und dann den Tiegel zu zerschlagen. Durch Wasser befreit man die Kugeln von anhängender Salzmasse; noch blanker werden sie in einer verdünnten Lösung von Salmiak oder kohlensaurem Ammoniak, worin man sie aber nur wenige Minuten lang liegen lassen darf, weil sie sich unter Wasserstoffentwickelung darin auflösen. Man wascht sie dann sorgfältig ab und trocknet sie in der Wärme. Ein solcher Reductionsversuch gelang auch mit einem Doppelsalz von Chlormagnesium und Chlornatrium, bereitet durch Eindampfen der gemischten Auflösungen von Chlormagnesium und Kochsalz und Schmelzen der Masse, wobei, wie bei der Anwendung von Salmiak, das Chlormagnesium unzersetzt bleibt. W.

Destillirt man das Magnesium in einem raschen Strom von Wasserstoffgas, so wird etwas metallischer Staub ziemlich weit mit fortgeführt, welcher in dem Wasserstoffgas noch suspendirt ist, das aus dem Apparat heraustritt. Zündet man dieses Gas an, so hat man eine der schönsten Flammen, die sich nur hervorbringen lassen. Es ist diefs ein hübscher Collegienversuch.

Seit langer Zeit sind Versuche darüber im Gange, die Reduction der Metalle der alkalischen Erden durch Kohle zu bewirken. Ueber die Resultate wird bald Näheres mitgetheilt werden.

Ueber eine neue Bildungsweise des Silberoxyduls.

Es ist bekannt, dafs das gelbe arsenigsaure Silberoxyd sowohl beim Erwärmen für sich als auch beim Erwärmen mit Kalilauge schwarz wird. Es schien mir der Mühe werth zu sein, den Vorgang hierbei näher zu untersuchen, da nach dem Verhalten des arsenigsauren Kupferoxyds, welches durch Kalilauge in rothes Kupferoxydul verwandelt wird, die Bildung von dem bis jetzt noch wenig gekannten Silberoxydul vermuthet werden konnte. Diese Vermuthung hat sich bestätigt.

Wird das gelbe arsenigsaure Silberoxyd mit concentrirter Natronlauge übergossen und erwärmt, so wird es rasch schwarz. Zur Vollendung der Einwirkung mufs man längere Zeit zum Sieden erhitzen, die Flüssigkeit von dem sich leicht absetzenden schwarzen Pulver abgiefsen und dasselbe mit neuer concentrirter Natronlauge kochen. Ohne diese Vorsicht bleibt es arsenikhaltig. Es wird dann gut ausgewaschen. Nach dem Trocknen ist es ein schweres schwarzes Pulver mit einem Schein ins Graue. Unter dem Polirstahl nimmt es dunkeln Metallglanz an.

Die Natronlauge enthält nun *arseniksaures* Natron, das zuweilen selbst auskrystallisirt. Fällt man die Arseniksäure mit Magnesiasalz und Ammoniak, so findet man in der abfiltrirten Flüssigkeit keine arsenige Säure.

Der schwarze Körper ist ein Gemenge von Silber und Silberoxydul im Verhältnifs gleicher Aequivalentgewichte gebildet dadurch, dafs von 1 Aeq. $\dot{A}g^{3}\ddot{\bar{A}}s$ $^{2}/_{3}$ des Sauerstoffes vom Silberoxyd die arsenige Säure in Arseniksäure verwandelten, $= Ag^{2}O + Ag + AsO^{5}$.

Beim Erhitzen für sich wird er leicht zu grauweifsem metallischem Silber unter Verlust von 2,4 pC. Sauerstoff. Reines Silberoxydul würde 3,56 pC. verlieren. Mit Chlorwasserstoffsäure übergossen wird er etwas grauer und ändert überhaupt sein Ansehen, indem er dadurch in ein Gemenge von Silber und Chlorsilber verwandelt wird, letzteres ausziehbar durch Ammoniak. Aehnlich verhält sich Cyanwasserstoffsäure. In Salpetersäure ist er leicht löslich zu Oxydsalz, unter Entwickelung von Stickoxydgas.

Wird arsenigsaures Silberoxyd für sich in einem Glasrohr erhitzt, so wird es bei einer gewissen Temperatur schwarz. Erhitzt man etwas stärker, so sublimirt sich arsenige Säure. Ammoniak zieht dann, mit Hinterlassung von metallischem Silber, *arseniksaures* Silberoxyd aus, fällbar mit seiner eigenthümlichen röthlichbraunen Farbe durch Salpetersäure. Hieraus mufs man schliefsen, dafs 2 At. arsenigsaures Silberoxyd zerfallen in 1 At. arseniksaures Silberoxyd, 1 At. Silberoxydul, 1 At. Silber und 1 At. arsenige Säure.

Als zur Bereitung des arsenigsauren Silberoxyds gewöhnliche arsenige Säure angewendet wurde, bekam man ein antimonhaltiges Präparat, obgleich die arsenige Säure in Ammoniak gelöst war. Wurde das durch Behandlung mit Natronlauge gewonnene schwarze Oxydul geglüht und das Silber dann in Salpetersäure gelöst, so blieb weifses antimon-

saures Silberoxyd ungelöst zurück. Um das Silbersalz frei von Antimon zu erhalten, wurde eine Lösung von arseniger Säure in Ammoniak so lange gekocht, bis das meiste Ammoniak verflüchtigt und ein grofser Theil der arsenigen Säure ausgeschieden war. Die Lösung wurde dann mit einem Ueberschufs von salpetersaurem Silberoxyd vermischt, der geringe, gelblichweifse, antimonhaltige Niederschlag abfiltrirt und die Lösung dann vorsichtig mit Ammoniak gefällt. Der lebhaft gelbe Niederschlag ist anfangs flockig, sinkt aber bald, namentlich beim Erwärmen, zu einem schweren gelben Pulver zusammen.

Bei diesen Versuchen hatte ich Gelegenheit, die Beobachtung von Hirzel *) zu bestätigen, dafs aus einer Auflösung von arseniger Säure in Ammoniak, aus der zuerst arsenigsaures Ammoniak auskrystallisirt war, sich beim freiwilligen Verdunsten sehr grofse, ganz ungewöhnlich aussehende Krystalle von ammoniakfreier arseniger Säure abscheiden. Sie bildeten, vergleichbar den sogenannten Eisenrosen vom Gotthardt, rosenförmige Aggregate von tafelförmigen Krystallen von sehr lebhaftem Perlmutterglanz. Sie bestehen offenbar aus Segmenten von regulären Octaëdern, ähnlich den tafelförmigen Alaunkrystallen. W.

Ueber das Verhalten des Jods zu basisch-essigsaurem Lanthanoxyd;
nach *A. Damour* **).

Löst man Lanthanoxyd oder kohlensaures Lanthanoxyd in einem Ueberschusse von Essigsäure, verdünnt die saure

*) Archiv der Pharmacie XCIX, 268.

**) Compt. rend. XLIII, 976.

Ueber das Solanin und davon sich ableitende Substanzen;

nach *A. Moitessier* *).

Mehrere Solanum-Arten (S. nigrum, S. dulcamara, S. tuberosum u. a.) enthalten Basen, welche man bisher als identisch betrachtete. Nach Moitessier sind dieselben indessen nach ihren physikalischen Eigenschaften merklich verschieden; vergleichende Analysen dieser Basen hat er noch nicht angestellt.

Für das aus Solanum dulcamara dargestellte Solanin **) drückt Moitessier die Zusammensetzung aus durch $C_{42}H_{35}NO_{14}$:

	berechnet	gefunden		
Kohlenstoff	61,0	60,73	60,73	60,91
Wasserstoff	8,5	8,43	8,39	8,69
Stickstoff	3,4	3,61	—	—
Sauerstoff	27,1	—	—	—
	100,0.			

Das Aequivalentgewicht des Solanins liefs sich nicht durch die Analyse der Salze feststellen, welche alle amorph und gummiartig sind. Moitessier suchte darüber durch die Analyse einiger Derivate des Solanins Aufschlufs zu erhalten.

Aethylsolanin wurde erhalten durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Solanin und Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Röhre auf 120° und Fällen des Products mit Ammoniak. Es ist eine weifse, anscheinend amorphe Masse,

*) Compt. rend. XLIII, 978.

**) Frühere Analysen des aus Kartoffelkeimen dargestellten Solanins von Blanchet und des aus den Stengeln von Solanum dulcamara dargestellten Solanins von Henry vgl. in diesen Annalen VII, 152 und VIII, 198. D. R.

die aber unter dem Mikroscop sich als aus verfilzten Krystallen zusammengesetzt zeigt. Es ist geruchlos, schmeckt bitter, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt entsprach der Formel: $C_{42}H_{34}(C_4H_5)NO_{14} = C_{46}H_{39}NO_{14}$:

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	62,59	62,26
Wasserstoff	8,84	8,85
Stickstoff	3,17	—
Sauerstoff	25,40	—
	100,00.	

Alle Salze des Aethylsolanins sind gummiartig und leichtlöslich; sie sind sehr giftig und bringen dieselben Wirkungen hervor wie das Solanin selbst.

Das *Amylsolanin* $C_{42}H_{34}(C_{10}H_{11})NO_{14} = C_{52}H_{45}NO_{14}$ wird in derselben Weise, unter Anwendung von Jodamyl an der Stelle des Jodäthyls, erhalten. Die Eigenschaften desselben und seiner Salze sind denen des Aethylsolanins und der Salze desselben sehr ähnlich.

Sehr ähnliche Eigenschaften hat auch das *Aethylamylsolanin* $C_{42}H_{33}(C_4H_5)(C_{10}H_{11})NO_{14} = C_{56}H_{49}NO_{14}$, dargestellt durch Einwirkung von Jodamyl auf Aethylsolanin oder von Jodäthyl auf Amylsolanin.

Analysen der letzteren Verbindungen sind eben so wenig mitgetheilt, wie Angaben über die Eigenschaften des reinen Solanins.

Ueber das Atomgewicht des Lithiums; nach *J. W. Mallet**).

Krystallisirter Spodumen von Goshen in Massachusetts wurde fein gepulvert mit dem 3- bis 4fachen seines Gewichts an wasserfreiem Aetzkalk und etwa $^3/_4$ Chlorammonium gemischt und in einem gut ziehenden Windofen möglichst stark erhitzt. Die zusammengesinterte Masse wurde gepulvert, mit Wasser gemischt und mit überschüssiger Schwefelsäure behandelt. Die von dem schwefelsauren Kalk u. a. abfiltrirte Flüssigkeit sammt dem Auswaschwasser wurde concentrirt, mit Chlorbaryum gefällt und das Filtrat zur Trockne eingedampft, der Rückstand wieder gelöst, die von Kieselerde freie Lösung mit Ammoniak, Schwefelammonium und kohlensaurem Ammoniak gefällt, filtrirt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand erhitzt bis die darin enthaltenen Ammoniaksalze ausgetrieben waren. Der Rückstand wurde wieder aufgelöst, die Lösung mit etwas reiner Kalkmilch gekocht und von dem die Magnesia enthaltenden Rückstand abfiltrirt; aus dem Filtrat wurde der Kalk durch oxalsaures Ammoniak gefällt, und die Flüssigkeit zur Trockne eingedampft und bis zur Verflüchtigung der Ammoniaksalze erhitzt. Der Rückstand, welcher nur noch Chloride der Alkalimetalle enthielt, wurde mit etwas Wasser befeuchtet und bei einer 100° C. nicht übersteigenden Wärme getrocknet, und diese Masse mit einer Mischung von Aether und wasserfreiem Alkohol nach gleichen Volumen in ein verschliefsbares Gefäfs gebracht und öfters umgeschüttelt. Aus der nach einigen Stunden abgegossenen klaren Lösung von Chlorlithium wurden der Alkohol und der Aether abdestillirt und der Rückstand wiederum mit

*) Sill. Am. J. [2] XXII, 349.

Alkohol und Aether behandelt; der aus der jetzt erhaltenen Lösung bei dem Verjagen des Lösungsmittels bleibende Rückstand löste sich bei einer nochmaligen Behandlung mit der Mischung aus Alkohol und Aether vollständig in derselben. Das in dieser Lösung enthaltene reine Chlorlithium wurde zur Trockne gebracht und in einem bedeckten Platintiegel*) geschmolzen, die geschmolzene Masse auf ein Platinblech ausgegossen und noch warm in ein wohl verschliefsbares Gefäfs gebracht.

Von diesem Chlorlithium gaben in einem Versuch 7,1885 Grm. 24,3086 Grm. Chlorsilber, in einem zweiten Versuch 8,5947 Grm. 29,0621 Grm. Chlorsilber. Aus dem ersten Versuch berechnet sich (für O = 100, wenn Cl = 443,28 und Ag = 1349,66) das Atomgewicht LiCl = 530,21 und Li = 86,93; aus dem zweiten LiCl = 530,24 und Li = 86,96.

Als dieses Chlorlithium mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, das wohl ausgewaschene kohlensaure Lithion in Salzsäure gelöst und das Chlorlithium wiederum zur Trockne gebracht und geschmolzen worden war, brauchten 3,9942 dieses so nochmals gereinigten Chlorlithiums zur vollständigen Fällung des Chlors eine Quantität Silberlösung, die 10,1702 Grm. Silber enthielt. Hieraus berechnet sich das Atomgewicht LiCl = 530,06 und Li = 86,78.

Mallet setzt im Mittel dieser drei Versuche das Atomgewicht des Lithiums, für O = 100, = 86,89, oder, für H = 1, = 6,95. Er macht darauf aufmerksam, dafs es

---

*) Nach Mallet verliert das Chlorlithium bei längerem Schmelzen in offenem Tiegel etwas Chlor, und zeigt dann in Wasser gelöst alkalische Reaction. Der Chlorverlust läfst sich vermeiden, wenn man dem Chlorlithium vor dem Abdampfen zur Trockne etwas Chlorammonium zusetzt, und dann den Rückstand in einem bedeckten Tiegel schmilzt. Bis das Chlorammonium verflüchtigt ist, darf nur mäfsig erhitzt werden, weil bei raschem Erhitzen sich mit den Chlorammoniumdämpfen auch Chlorlithium verflüchtigt.

nahezu ein ganzes Multiplum von dem des Wasserstoffs ist, und dafs das Atomgewicht des Natriums sehr genau in der Mitte zwischen denen des Kaliums und des Lithiums steht.

Vorläufige Mittheilung über einen in den Pappelknospen aufgefundenen neuen Körper;

von *Wilhelm Hallwachs*.

Knospen von Populus nigra oder dilatata werden zerstofsen und mit Kalkwasser ausgekocht, darauf wird colirt, die alkalische Flüssigkeit bei gelinder Wärme auf den dritten Theil eingeengt, mit Salzsäure stark angesäuert und 12 Stunden der Ruhe überlassen.

Nach dieser Zeit hat sich eine pulverige, gelblichbraune Masse abgeschieden, welche auf ein Filter gebracht und bis zum Verschwinden der Salzsäure in dem Filtrate mit kaltem Wasser ausgewaschen wird. Den so ausgesüfsten Rückstand übergiefst man in einem Kölbchen mit Wasser, erhitzt zum Kochen und filtrirt heifs. Sowie das Filtrat in das kalte Becherglas einfliefst, trübt es sich und man unterscheidet bald schwimmende, weifslichgelbe, glänzende Flittern, die sich beim vollständigen Erkalten des Filtrates reichlich ausscheiden.

Der auf dem Filter bleibende Rückstand wird nun so lange wiederholt mit Wasser ausgekocht, als sich noch etwas Wesentliches löst, d. h. so lange die Filtrate nach dem Erkalten etwas absetzen.

So erhält man die eigentliche Substanz in unreinem Zustande. Die überstehenden braunen Mutterlaugen enthalten nur noch so wenig davon gelöst, dafs sich ihre Aufarbeitung

nicht der Mühe lohnt. Zur weiteren Reinigung werden die erhaltenen Absätze nun auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser abgewaschen, bis diefs ungefärbt davon abläuft. Dann werden sie in heifsem Wasser gelöst und heifs mit einer Lösung von Bleizucker gefällt. Man läfst erkalten, suspendirt den Bleiniederschlag in reinem Wasser und sättigt mit Schwefelwasserstoff. Die Flüssigkeit wird mit dem Schwefelblei zur Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs und der meisten Essigsäure erwärmt, schliefslich zum Kochen gebracht und filtrirt. Der in heifsem Wasser leicht, in kaltem sehr schwer lösliche Körper scheidet sich nun beim Erkalten der Flüssigkeit in weifsen, flimmernden Blättchen aus, und kann durch Umkrystallisiren aus Aether und Wasser vollständig gereinigt werden.

Weifse, geschmacklose, schwach riechende, schön atlasglänzende, zarte Blättchen, die unter dem Mikroscop sich als aus einer Menge prismatischer Krystalle bestehend zeigen. Die Prismen sind entweder mit *einer* schiefen Fläche zugeschärft, oder es schneiden sich die *zwei* Endflächen in einem spitzen Kantenwinkel.

Löslich in 1998 Theilen kaltem Wasser und in 44 Theilen Aether (bei 20° C.). Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und den Lösungen von Alkalien. Die heifs bereitete Lösung reagirt stark sauer. Die Substanz schmilzt bei 180° und zersetzt sich über 200°, schmilzt auf dem Platinblech zu einem gelben Oele, was beim Erkalten wieder zu einer weifsen Masse erstarrt und bei weiterem Erhitzen unter Ausstofsung stark aromatisch riechender Dämpfe sich zersetzt.

Chemisch reine, *concentrirte* Schwefelsäure löst es mit rein strohgelber Farbe auf, die sich in eine dunkelcarmoisinrothe verwandelt, wenn man ein Minimum von Salpetersäure dazu bringt und damit gemischt etwas stehen läfst. Eine

syrupdicke Lösung von Chlorzink in der Hitze darauf einwirkend löst es dunkelroth bis violettroth.

Salpetersäure von 1,05 spec. Gew. giebt in der Hitze eine intensiv gelbe Lösung, die Pikrinsäure enthält. Concentrirte Salpetersäure wirkt heftig ein, ebenfalls Pikrinsäure bildend.

Wird diese Substanz mit verdünnter Salzsäure oder mit Barytwasser erhitzt, so findet sich nachher in der Lösung reichlich Zucker.

Vom Populin und Salicin ist dieser Körper durch die oben erwähnte Schwefelsäurereaction und seine Löslichkeit in Aether, wie auch durch seine Krystallform unterschieden. Die procentische Zusammensetzung ist, nach den vorläufig gemachten Analysen der reinen Substanz, folgende:

	I.	II.
C	62,560	62,440
H	5,799	5,949
O	31,641	31,611
	100,000	100,000.

Die Formel dieses Körpers werde ich nach den Untersuchungen über seine Constitution aufstellen, wie ich überhaupt die vollständige Arbeit über jenen demnächst mittheilen werde.

Wittstein hat in der neuesten Zeit die Knospen von Populus balsamifera untersucht, dabei aber den beschriebenen Stoff nicht gefunden. Ich glaube übrigens, dafs er auch in den Knospen dieser Populusart enthalten sein möchte.

Ueber die Einwirkung der Hitze auf Chlormethyl;
nach *A. Perrot**).

In der Voraussetzung, das Chlormethyl C_2H_3Cl könne durch die Einwirkung von Hitze zu Chlorwasserstoff ClH und Methylen C_2H_2 zerfallen, liefs Perrot Chlormethyl durch eine rothglühende Porcellanröhre streichen und leitete er die Zersetzungsproducte durch Wasser, dann über Chlorcalcium und durch Brom, wo sich die Verbindung $C_2H_2Br_2$ bilden könnte. Die Zersetzung ging aber in anderer Weise vor sich; es schied sich in der Porcellanröhre viel Kohlenstoff ab, eine brenzlich riechende Flüssigkeit bildete sich in geringer Menge, in der zwischen die Porcellanröhre und die mit Wasser gefüllte Waschflasche eingeschalteten Röhre zeigten sich Naphtalinblättchen, und nach Beendigung der Operation schied sich bei Behandlung des vorgeschlagenen Broms mit verdünnter Kalilösung eine Flüssigkeit von gröfserem spec. Gewicht als Wasser aus, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich war. Durch wiederholte fractionirte Destillation liefs sich diese Flüssigkeit zerlegen zu einem krystallinischen, angenehm riechenden, sich fettig anfühlenden, gegen 40° schmelzenden und bei 220° ins Sieden kommenden Körper, welcher 21,64 pC. Kohlenstoff, 1,61 Wasserstoff und 76,68 Brom ergab, und zu einer Flüssigkeit, deren Siedepunkt nur wenig über 150° lag und deren Analyse sie als hauptsächlich aus Bromäthylen $C_4H_4Br_2$ bestehend nachwies (die Flüssigkeit ergab 13,4 u. 13,5 pC. Kohlenstoff, 1,9 u. 2,3 pC. Wasserstoff und 85,1 pC. Brom; nach der Formel $C_4H_4Br_2$ berechnen sich 12,8 pC. Kohlenstoff, 2,1

*) Ann. chim. phys. [3] XLIX, 94.

Wasserstoff und 85,1 Brom). Das nach dem Durchleiten der Zersetzungsproducte durch Wasser und Brom entweichende Gas bestand aus Sumpfgas und Kohlenoxydgas; die Bildung des letzteren betrachtet Perrot als auf der Einwirkung der glühenden Kohle auf die Kohlensäure, welche bei der Entwickelung des Chlormethylgases diesem habe beigemengt sein können, oder auf etwas Feuchtigkeit beruhend. — Perrot ist der Ansicht, dieser Versuch spreche nicht dafür, dafs das Methylen im freien Zustand existiren könne; wahrscheinlich legen sich, im Moment wo dieser Körper frei wird, mehrere Atome desselben zu 1 At. Aethylen zusammen oder sie gehen mit Wasserstoff o. a. andere Verbindungen ein.

Noch ein Wort : Zur Geschichte der organischen Metallverbindungen;

von *C. Löwig*.

Frankland sagt im Bd. XCIX, S. 339 dieser Annalen: „Die Abhandlung von Löwig und Schweitzer über das Stibäthyl ist am 6. Mai 1850 der naturforschenden Gesellschaft in Zürich vorgelegt worden.“

Diese Abhandlung findet sich schon in Nr. 15 des pharmaceutischen Centralblatts, welches am *10. April* 1850 ausgegeben wurde, *aus den Mittheilungen der naturforschenden Gesellschaft in Zürich abgedruckt*, sie konnte also nicht erst am 6. Mai 1850 derselben vorgelegt worden sein.

Ausgegeben den 23. März 1857.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG

UND HERMANN KOPP.

BAND CII.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1857.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND XXVI.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1857.

Inhaltsanzeige des CII. Bandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CII. Bandes erstes Heft.

Ueber Monochloressigsäure;

von Dr. *Reinhold Hoffmann.*

Seit den ersten Untersuchungen von Dumas, Laurent, Regnault, Malaguti u. A. über die sogenannten Substitutionsproducte organischer Verbindungen hat sich die Zahl dieser Körper so aufserordentlich vermehrt und ist über die Bedingungen ihrer Bildung schon so mancherlei Aufschlufs erhalten worden, dafs es überflüssig erscheinen könnte, in dieser Richtung weitere Untersuchungen anzustellen; allein bei näherer Betrachtung zeigt es sich, dafs selbst bei den am besten untersuchten Verbindungen noch sehr wenig über die Bildungsweise und Eigenschaften der zugehörigen Substitutionsproducte bekannt ist. — Ganz besonders gilt diefs für die Säuren von der allgemeinen Formel $C_nH_nO_4$. Selbst von der Essigsäure, deren Gruppe in ihren übrigen Gliedern so vollständig bekannt ist, war seither nur ein Substitutionsproduct, die Trichloressigsäure, mit Bestimmtheit als chemisches Individuum nachgewiesen. Hielt man mit der Bildung von Trichloressigsäure aus Chlor und Essigsäure die weiteren Thatsachen zusammen, dafs sowohl in der Aethyl- als in der Acetylgruppe Verbindungen mit 3 Atomen Chlor, so das Chloral, $C_4HCl_3O_2$, das sog. Chloraldehyd $C_4Cl_3O_2$, Cl, besonders leicht als wohlcharacterisirte Verbindungen auftreten und zur Trichloressigsäure in nächster Beziehung stehen, dafs

endlich aus der letzteren wieder eine Verbindung mit 3 Atomen Chlor aus der Methylreihe, das Chloroform, erhalten werden kann; so lag der Schlufs nahe, dafs die 3 Atome Wasserstoff im Radical der Essigsäure gleich leicht, vielleicht gleichzeitig und als ein Ganzes durch Chlor vertreten würden.

Im Folgenden werde ich zeigen, dafs diefs nicht der Fall ist, dafs vielmehr die einfach gechlorte Essigsäure leichter dargestellt werden kann, als die Trichloressigsäure, und dafs auch bei der Essigsäure die Substitution wahrscheinlich Schritt für Schritt vor sich geht, wie es bei anderen Verbindungen der Fall ist.

Dumas in seiner Arbeit über die chemischen Typen *) behandelte zuerst die Einwirkung des Chlors auf Essigsäure, indem er weniger die Art der Einwirkung unter verschiedenen Umständen, als das Product der stärksten Einwirkung, die Trichloressigsäure, berücksichtigte. Nur gelegentlich findet sich eine Andeutung über eine niedere Chloressigsäure; er sagt bei Erwähnung der neben der Trichloressigsäure entstehenden Producte : „Eines derselben ist eine unkrystallisirbare Säure, die ich oft unrein erhielt, aber nicht reinigen konnte; sie bildet sich reichlich, wenn die Essigsäure vorherrscht.“

Eine bestimmte Angabe über Monochloressigsäure machte zuerst Fel. Leblanc in einer Anmerkung zu seiner Abhandlung : über die Zwischenproducte der Einwirkung des Chlors auf Essigäther **). Er behandelte Essigsäurehydrat (*acide acétique à un atome d'eau*) im Schatten mit Chlorgas, bis „die Reaction unter diesen Bedingungen vorüber war“, und erhielt eine Flüssigkeit, etwas weniger flüssig als Essig-

---

*) Ann. de Chim. et de Phys. [2] LXXIII, 75.

**) Ann. de Chim. et de Phys. [3] X, 212.

säure, welche er für Monochloressigsäure hielt, da das Silbersalz derselben bei der Analyse Zahlen gab, die mit der Formel des monochloressigsauren Silbers übereinstimmten; ein anderer Beweis dafür, dafs das Salz rein und nicht etwa ein Gemisch von trichloressigsaurem und essigsaurem Salz war, ist aus seinen Angaben nicht zu entnehmen.

Gestützt auf vorstehende Angaben machte ich einige Versuche über die Einwirkung von Chlor auf Essigsäure bei verschiedenen Temperatur- und Lichtverhältnissen, und fand folgende Methode besonders geeignet, um gröfsere Mengen von reiner Monochloressigsäure in verhältnifsmäfsig kurzer Zeit darzustellen.

In eine Retorte von etwa 1 Liter Inhalt bringt man $\frac{1}{2}$ bis 1 Pfund Essigsäurehydrat (käuflichen Eisessig, der beim Abkühlen auf 0° zum grofsen Theil krystallisirt). Die Retorte sitzt in einem Bad von einer gesättigten Auflösung von Chilisalpeter, welche während der Operation im Sieden erhalten eine constante Temperatur von 120° sichert. Trockenes Chlorgas tritt durch den Tubulus der Retorte vermittelst eines Rohres, welches am besten dicht über der Oberfläche der Flüssigkeit endigt, und mischt sich im oberen Theil der Retorte mit dem Dampf der Essigsäure; nur hier geht die Substitution vor sich, da die heifse Säure kein Chlor absorbirt. Ueberschüssiges Chlor, sowie Salzsäure und etwas Essigsäure entweichen durch den aufwärts gerichteten Retortenhals, der noch mit einem weiten Glasrohr verbunden ist, in welchem sich die Essigsäure verdichtet und wieder zurückfliefst. Der Apparat wird an einem hellen Ort wo möglich so aufgestellt, dafs er von den directen oder von den durch einen gewöhnlichen Glasspiegel reflectirten Sonnenstrahlen getroffen wird. Nachdem das Bad zum Sieden erhitzt ist, beginnt man mit der Chlorentwickelung und leitet dieselbe so, dafs der obere Theil

der Retorte immer gefärbt erscheint und noch etwas Chlor unverbunden entweicht. Je nach der Stärke des Lichtes geht die Einwirkung rascher oder langsamer. Bei bedecktem Himmel bemerkt man kaum eine Absorption von Chlor, bei starkem Sonnenlicht dagegen ist dieselbe auch bei sehr rascher Entwickelung fast vollständig. Unter allen Umständen ist das Product der Einwirkung dasselbe, nämlich Monochloressigsäure mit sehr wenig einer höher gechlorten Essigsäure. In dem Mafse, als Monochloressigsäure gebildet wird, verlangsamt sich die Reaction, so dafs ich es am zweckmäfsigsten fand, bei gewöhnlichem Tageslicht 30 Stunden etwa, bei directem Sonnenlicht halb so lang mit dem Chloreinleiten fortzufahren, dann durch einen Strom von trockener Luft das überschüssige Chlor auszutreiben und aus einer kleineren Retorte mit eingesenktem Thermometer zu destilliren. Den ersten Theil des Destillats bis zu 130°, der fast nur Essigsäure enthält, benutzt man zu einer folgenden Darstellung; aus den Theilen von 130 bis 190° kann man leicht durch mehrmals wiederholte Rectificationen nochmals Essigsäure und eine bei 185 bis 187° siedende dicke Flüssigkeit gewinnen, welche entweder sogleich zu einer Masse von weifsen nadelförmigen Krystallen erstarrt, oder erst nach längerem Stehen einzelne grofse wasserhelle rhombische Tafeln anschiefsen läfst, während der gröfsere Theil flüssig bleibt und dann beim Schütteln oder Berühren mit einem Glasstab unter bedeutender Temperaturerhöhung plötzlich erstarrt, indem zugleich die schon gebildeten Krystalle porcellanartig, undurchsichtig und weifs werden. Die Krystallmasse, mit einem Schmelzpunkt von 45 bis 47°, ist fast reine Monochloressigsäure, enthält aber immer noch etwas Flüssigkeit aufgesaugt, welche man durch Abgiefsen und rasches Auspressen von den Krystallen trennt, und entweder für sich allein, oder mit dem zwischen 130 bis 190° übergegangenen Theil vereinigt

weiter behandelt. Schon bei der ersten Destillation und bei den Rectificationen ebenfalls erhält man sehr wenig einer Flüssigkeit, die noch höher als 190° siedet, und eine höher gechlorte Essigsäure enthält, auf welche ich weiter unten zurückkommen werde. Da die Monochloressigsäure an feuchter Luft schnell zerfliefst, ist es gerathen, bei allen Operationen den Zutritt derselben so viel als möglich zu vermeiden. Die ausgeprefsten Krystalle werden auf Fliefspapier im leeren Raum über Schwefelsäure und einigen Stückchen Kalihydrat oder Kalk vollends getrocknet, dann nochmals destillirt und die ersten und letzten Theile des Destillats beseitigt; letztere enthalten noch etwas von der höher gechlorten Essigsäure.

Zur Analyse wurden Portionen von zwei verschiedenen Darstellungen, A und B, verwendet, und zwar sind A 1 und B 1 Portionen vor der letzten Destillation und A 2 und B 2 nach derselben. Zur Chlorbestimmung wurde die Säure durch Glühen mit Kalk in einer Verbrennungsröhre zersetzt, in Salpetersäure gelöst und das Chlor als Chlorsilber gefällt; Kohlenstoff und Wasserstoff wurden durch Verbrennen mit chromsaurem Blei ermittelt.

A 1. Verwendet 0,241 Grm., erhalten 0,373 Grm. AgCl, entsprechend 0,09178 Grm. Chlor.

B 1. Verwendet 0,1985 Grm., erhalten 0,3185 Grm. AgCl, entsprechend 0,07878 Grm. Cl.

A 2. Verwendet 0,2785 Grm., erhalten 0,4245 Grm. AgCl, entsprechend 0,105 Grm. Cl.

B 2. Verwendet 0,2911 Grm., erhalten 0,443 Grm. AgCl, entsprechend 0,1095 Grm. Cl.

B 2. Verwendet 0,5763 Grm., erhalten 0,5339 Grm. CO_2, entsprechend 0,14564 Grm. C., und 0,1708 Grm. HO, entsprechend 0,01898 Grm. H.

Obige Zahlen entsprechen der Formel $C_4H_3ClO_4$.

	berechnet		gefunden			
			A 1	B 1	A 2	B 2
C_4	24	25,40	—	—	—	25,27
H_3	3	3,17	—	—	—	3,29
Cl	35,5	37,57	38,0	39,6	37,7	37,64
O_4	32	33,86	—	—	—	—
	94,5	100,00.				

Dieselben Portionen Säure A 2 und B 2 dienten auch zur Bestimmung des Siede- und Schmelzpunkts der Monochloressigsäure. Erstere wurde mit den von Kopp *) empfohlenen Vorsichtsmafsregeln ausgeführt.

Bei A 2 wurde beobachtet 185 bis 186°.

Bei B 2 wurde beobachtet 187°,8.

Der Barometerstand wurde nur bei B 2 beobachtet; er betrug 755,7^{mm}. Für den Unterschied beider Bestimmungen weifs ich keinen Grund anzugeben.

Bei der Destillation der trockenen Säure findet keine Zersetzung statt.

Zur Bestimmung des Schmelz- oder Erstarrungspunktes tauchte ich ein Thermometer in die geschmolzene Säureportion B 2. Die Krystallisation begann bei wiederholten Versuchen nicht bei einer festen Temperatur; in der Regel zeigte das Thermometer 60° ungefähr, stieg dann bei rasch zunehmender Krystallisation bei auf 63 oder 64, fiel dann wieder und blieb constant bis 62°, bis fast Alles fest geworden war; diese Temperatur nehme ich daher als den wahren Erstarrungspunkt an. Säureportionen von anderen Darstellungen zeigten dasselbe Verhalten. Beim Festwerden zieht sich die Säure stark zusammen und schliefst gewöhnlich zahlreiche Luftblasen ein.

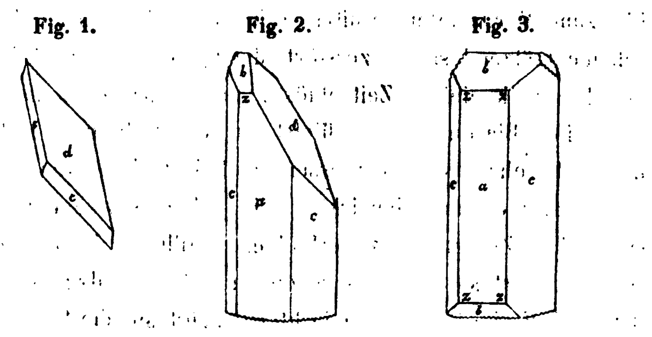
Das specifische Gewicht habe ich nur für die flüssige Säure bestimmt. Ein am Halse stark verengtes Gläschen

*) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 262 bis 263.

fafste bis zur Marke 2,9704 Grm. Wasser von 19° und 2,909 Grm. von 73°; von der Säure 4,0572 Grm. von 73°. Daraus das spec. Gew. der Monochloressigsäure bei 73° bezogen auf Wasser von 19° = 1,366, bezogen auf Wasser von 73° = 1,3947.

Obgleich die Monochloressigsäure sowohl beim Erstarren, als auch beim langsamen Ausscheiden aus den bei der ersten Destillation erhaltenen Flüssigkeiten von dem Siedepunkt 180 bis 186° und 186 bis 190° mit Leichtigkeit in schönen, frei ausgebildeten Krystallen erhalten werden kann, so vermochte ich deren Form doch nicht zu bestimmen, da sie an der Luft zu schnell zerfliefsen, als dafs eine richtige Messung vorgenommen werden könnte. Beim Erstarren der Säure erhält man, wie schon oben erwähnt wurde, rhombische Tafeln, deren spitze Winkel nach einer ungefähren Messung 77 bis 78° betragen; die aus der Auflösung in Essigsäure erhaltenen Krystalle haben einen prismatischen Habitus; erstere sind in Fig. 1, letztere in Fig. 2 und 3 dargestellt; die Winkel z

Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.



scheinen rechte; die mit gleichen Buchstaben bezeichneten Flächen identische zu sein; die Figuren sollen nichts weiter als den Habitus der Krystalle darstellen und können vielleicht zur Unterscheidung der Monochloressigsäure von der Trichloressigsäure dienen.

In allen physikalischen Eigenschaften zeigt die Mono-

chloressigsäure, besonders in dem Zustand, in welchem sie durch Destillation allein erhalten wird, eine so auffallende Aehnlichkeit mit der Trichloressigsäure, dafs ich diese in Händen zu haben glaubte, bis die Analyse der reinen Säure diese als Monochloressigsäure erwies. Wenn Dumas' Angaben über den Siede- und Schmelzpunkt der Trichloressigsäure richtig sind, so läge bei den Substitutionsproducten der Essigsäure der merkwürdige Fall vor, dafs durch Eintritt von einem Atom Chlor der Siedepunkt um etwa 70° und der Schmelzpunkt um 50° erhöht, durch weiteren Eintritt von 2 Atomen Chlor der letztere wieder um 16° erniedrigt und der erstere noch um etwa 10° erhöht würde. Da mir für ein solches Verhalten keinerlei Analogieen bekannt sind, glaube ich annehmen zu dürfen, dafs Dumas' Säure nicht vollkommen rein war, sondern noch eine flüchtigere und leichter schmelzende Verbindung beigemengt enthielt.

Die Monochloressigsäure riecht in der Kälte kaum, aber bis zum Verdampfen erhitzt reizend und erstickend; sie schmeckt ätzend sauer, zerstört die Oberhaut, so dafs sich dieselbe nach einiger Zeit ablöst, und bewirkt bei längerem Verweilen Blasen. Sie zerfliefst an der Luft und löst sich demnach sehr leicht in Wasser, wobei sie bedeutende Temperaturerniedrigung bewirkt. Wie schon erwähnt läfst sie sich, ohne Zersetzung zu erleiden, destilliren; im reinen Zustand erstarrt sie meistens schon im Retortenhals; nur wenn ihr noch Essigsäure beigemischt ist, zeigt sie die Eigenthümlichkeit des Flüssigbleibens unter ihrer Erstarrungstemperatur in auffallender Weise. Erhält man sie längere Zeit bei einer dem Siedepunkt nahen Temperatur, so sublimirt sie in langen, spiefsigen Krystallen.

Durch Zusammenbringen einer wässerigen Lösung der Säure mit Metalloxyden oder kohlensauren Salzen lassen sich

die monochloressigsauren Salze leicht darstellen. Sie sind im Allgemeinen leicht auflöslich und krystallisirbar.

Das *neutrale Kaliumsalz* : $C_4H_2ClKO_4 + 3 HO$ wird durch Sättigen der Säure mit reinem kohlensaurem Kali und Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure im Vacuum erhalten. Das Salz ist sehr leicht löslich, so dafs erst, wenn die Lösung Syrupdicke erlangt hat, dünne farblose Blättchen anschiefsen, welche keine freien Krystallflächen erkennen lassen. Durch Hinlegen auf Fliefspapier werden die Krystalle vollkommen rein erhalten. Dampft man die Lösung in gelinder Wärme ab, so enthalten die Krystalle in Folge einer Zersetzung, von welcher weiter unten die Rede sein soll, Chlorkalium, von welchem sie durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol zum gröfsten Theil befreit werden können. Das Salz zerfliefst nicht an der Luft und giebt sein Krystallwasser selbst bei 100° nicht ab; bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich. Nach dem Trocknen im Vacuum gaben 0,3973 Grm. des Salzes mit Schwefelsäure zersetzt und geglüht 0,2177 Grm. SO_4K, entsprechend 24,63 pC. K.

Die Formel $C_4H_2ClKO_4 + 3 HO$ verlangt 24,55 pC. K.

Das *saure Kaliumsalz* : $\left.\begin{matrix} C_4H_2ClKO_4 \\ C_4H_3Cl\ O_4 \end{matrix}\right\}$ ist schwer löslich in Wasser und kann daher sehr leicht rein erhalten werden. Setzt man zu einer Auflösung des neutralen Salzes so viel Säure, als es schon enthält, so gesteht die ganze Masse zu einem dicken Brei von kleinen perlglänzenden weifsen Krystallschüppchen. Durch Hinlegen auf Fliefspapier, oder Hinstellen über Schwefelsäure wird das Salz vollkommen rein erhalten. Aus 0,2547 Grm. Salz wurden 0,0976 Grm. SO_4K erhalten, entsprechend 17,23 pC. K.

Die Formel verlangt : 17,25 pC. K.

Die freie Säure des Salzes wurde durch Titriren mi

einer Natronlösung von bekanntem Gehalt bestimmt, und zwar erforderten 1,1319 Grm. saures Salz 4,99 CC. Natronlösung, entsprechend 40,91 pC. freier Säure.

Die Formel verlangt 41,59 pC. freier Säure.

Beim Erhitzen des Salzes verflüchtigt sich ein grofser Theil der freien Säure unzersetzt.

Das *Ammoniaksalz* zersetzt sich wie das Kaliumsalz beim Abdampfen; es ist noch leichter löslich als dieses und erstarrt erst beim Erkalten einer ganz dickflüssigen Lösung zu einem krystallinischen Kuchen, der an der Luft bald zerfliefst. Ich habe das Salz nicht frei von Salmiak erhalten.

Das *Baryumsalz* $C_4H_2ClBaO_4 + 2 HO$ kann selbst bei sehr kleinen Mengen in deutlichen prismatischen Krystallen, welche dem rhombischen System anzugehören scheinen, vollkommen rein erhalten werden. Da sich dasselbe beim Abdampfen nur wenig zersetzt und beim Erkalten einer heifs gesättigten Lösung zum grofsen Theil auskrystallisirt, so ist es besonders geeignet, um die Monochloressigsäure als Salz aus einer Lösung zu gewinnen.

Von 0,1985 Grm. wurden 0,135 pC. SO_4Ba erhalten, entsprechend 39,99 pC. Ba.

Die Formel verlangt 40,06 pC. Ba.

Das *Silbersalz* ist wasserfrei. In kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter löslich, wird es durch Abkühlung leicht krystallisirt erhalten; es bildet kleine perlmutterglänzende Schüppchen, die sich am Licht unter Bildung von Chlorsilber leicht schwärzen. Bei 110 bis 120° zersetzt sich das Salz mit einer Art von Verpuffung, indem sich der Geruch der verdampfenden Säure verbreitet und Chlorsilber mit sehr wenig metallischem Silber zurückbleibt:

1) 0,0385 Grm. Salz hinterliefsen 0,0256 Glührückstand = 0,0265 pC. AgCl.

2) 0,0453 Grm. Salz hinterliefsen 0,0312 pC. Glührückstand $=$ 0,0313 pC. Ag.

Diese Zahlen entsprechen

1) 52,07 pC. Ag,

2) 52,00 pC. Ag.

Die Formel $C_4H_2ClAgO_4$ verlangt 53,60 pC.

Wie ich oben anführte, gleicht die Monochloressigsäure in ihren physikalischen Eigenschaften der Trichloressigsäure in hohem Grade; in ihrem chemischen Verhalten steht sie isolirt in ihrer Gruppe. Die Betrachtung, dafs sich die Trichloressigsäure bei ihrer Zersetzung durch Alkalien der Essigsäure ganz analog verhält, veranlafste mich, zu untersuchen, ob auch die Monochloressigsäure bei derselben die Eigenthümlichkeit ihres Typus bewahre. Wie man aus der Essigsäure Sumpfgas und aus der Trichloressigsäure Chloroform erhält:

$$C_4H_4O_4 + 2\ KHO_2 = C_2H_4 + 2\ CO_3K + 2\ HO,$$

$$C_4HCl_3O_4 + 2\ KHO_2 = C_2HCl_3 + 2\ CO_3K + 2\ HO,$$

so erwartete ich aus der Monochloressigsäure die Verbindung C_2H_3Cl oder deren Zersetzungsproducte, wahrscheinlich Verbindungen aus der Methyl- oder Formyl-Gruppe zu erhalten; allein der Versuch zeigte bald, dafs die Zersetzung der Monochloressigsäure durch Alkalien eine andere ist, als ich erwartet hatte.

Erhitzt man Monochloressigsäure mit einem gröfseren oder kleineren Ueberschufs von Kalilauge, Ammoniak, Baryt- oder Kalkwasser, so bildet sich sogleich Chlormetall und kein kohlensaures Salz; in der Flüssigkeit ist weder Ameisensäure, noch Oxalsäure, noch Essigsäure nachzuweisen; auch treten keine gasförmigen Producte auf. Wird mit dem Kochen lange genug fortgefahren, so läfst sich auch kein monochloressigsaures Salz mehr auskrystallisiren; die Zersetzung scheint also vollständig zu sein. Um den Einflufs des überschüssigen

Alkali's zu beseitigen, welches etwa erst in einem zweiten Stadium der Zersetzung zur Bildung von Chlormetall hätte Veranlassung geben können, erhielt ich eine wässerige Lösung der neutralen Salze oder auch der Säure selbst während längerer Zeit im Sieden. Die Zersetzung war in allen Fällen dieselbe wie vorher; es bildete sich sogleich Chlormetall und die Lösung wurde sauer, wenn sie vorher neutral gewesen war. Da aber in keinem Fall die Zersetzung vollständig war, erhitzte ich eine Portion des krystallisirten Kaliumsalzes im Luftbad bei allmählig gesteigerter Temperatur. Das Salz blieb unverändert bis etwas über 110°; bei dieser Temperatur verlor es sehr wenig an Gewicht, wurde matt vom Ansehen und gelblich und nahm eine saure Reaction an. Durch kaltes Wasser liefs sich Chlorkalium ausziehen und es blieb ein weifses Pulver, welches sauer reagirte und sich in vielem heifsem Wasser auflöste und beim Erkalten wieder herausfiel. — Da ich in keinem der vorher erwähnten Fälle eines von den Producten nachweisen konnte, welche möglicherweise durch Spaltung der Monochloressigsäuren, oder durch eine theilweise Oxydation unter Rückbildung von Essigsäure entstehen könnten, so scheint es mir wahrscheinlich, dafs überhaupt nur Chlormetall austritt und der Rest der organischen Gruppe als ein Ganzes, wahrscheinlich unter Wasseraufnahme, vereinigt bleibt und von neuem eine Säure bildet, welche die Zusammensetzung der Glycocollsäure haben und etwa nach der Formel:

$$C_4H_2ClMO_4 + 2\ HO = C_4H_4O_6 + MCl$$

entstehen könnte. Ich hätte gewünscht, anstatt dieser Hypothese Thatsachen anführen zu können; allein da es mir weder jetzt noch in der nächsten Zeit vergönnt ist, meine Versuche weiter fortzusetzen, so mufs ich es einer späteren Untersuchung überlassen, dieselbe zu bestätigen, oder zu widerlegen.

Bringt man wässerige Monochloressigsäure mit Kaliumamalgam oder Zink zusammen, so tritt eine einfache Reduction ein, wie es Melsens*) und Kolbe**) für die Trichloressigsäure nachgewiesen haben; allein immer entwickelt sich etwas Wasserstoffgas und die Zersetzung ist unvollständig.

Ueber das Verhalten der Monochloressigsäure zu den Chloriden des Phosphors habe ich einige Versuche gemacht, die indessen auch nicht zu einem befriedigenden Abschlufs gediehen sind. Da ich kein wasserfreies Alkalisalz der Monochloressigsäure erhalten konnte, liefs ich Fünffach-Chlorphosphor auf das Säurehydrat einwirken, obgleich zu erwarten war, dafs sich das Chlorid der Monochloressigsäure von dem Phosphoroxychlorid nur schwierig würde trennen lassen. Die Zersetzung ging ganz so, wie bei anderen organischen Säuren, allein ich war nicht im Stande, die beiden Chloride durch Destillation zu trennen, da sie immer constant bei 110° übergingen. Durch öftere Destillationen über kleine Portionen des sauren Kaliumsalzes erhielt ich zwar ein reineres Product, allein, da beide Chloride fast gleichzeitig einzuwirken scheinen, mit solchem Verlust an Material, dafs ich auf eine vollständige Reinigung Verzicht leisten mufste. Die Retortenrückstände dieser letzten Destillationen gaben bei stärkerem Erhitzen viel Monochloressigsäure, deren letzte Portionen einen Siedepunkt von 200° erreichten und einen schärferen Geruch besafsen, wahrscheinlich durch einen geringen Gehalt an wasserfreier Säure.

Um über den Einflufs des Lichtes auf die Bildung der Chloressigsäure näheren Aufschlufs zu erhalten, machte ich mehrere Versuche, von welchen ich im Folgenden diejenigen

---

*) Ann. de Chim. et de Phys. [3] X, 233.

**) Ann. Ch. Pharm. LIV, 182.

hervorheben will, welche von einigem Interesse sein dürften, wenn sie auch zur Lösung der grofsen Frage über die Beziehungen des Lichts zur Chemie überhaupt, nichts Neues bringen.

Eine kleine Portion Essigsäure wurde während 3 Wochen täglich mehrere Stunden lang im Dunkeln mit Chlor behandelt. Bei der Destillation stieg der Siedepunkt zuletzt über den der Essigsäure und nach der Zersetzung mit kohlensaurem Kali liefs sich Chlor nachweisen; es hatte also Substitution stattgefunden.

Ein ähnliches Resultat wurde bei sechstägiger Einwirkung im zerstreuten Tageslicht erhalten. Das Destillat konnte indessen nicht auf den Siedepunkt der Monochloressigsäure, oder zum Krystallisiren gebracht werden.

Weit rascher ist die Einwirkung bei einer Temperatur von 100 bis 120°. Als ich bei der Siedehitze des Wassers während 27 Stunden Chlor einleitete, erhielt ich aus 12 Loth Essigsäure $1\frac{1}{2}$ Loth krystallisirendes Product. Das Thermometer erreichte zuletzt 190°. Wurde bei übrigens gleichen Verhältnissen die Säure in gelindem Sieden erhalten, so war das Resultat dasselbe; nur wurden die Korke stärker angegriffen, wefshalb das erste Product, welches übrigens durch eine einzige Destillation farblos erhalten wurde, etwas unreiner ausfiel.

Setzt man den Apparat dem directen oder reflectirten Sonnenlicht aus, so ist das Product wieder dasselbe, wenn auch die Reaction in ihrer äufseren Erscheinung eine andere ist; ganz bald nach der begonnenen Bestrahlung füllt sich die Retorte mit dichten weifsen Nebeln und an den kälteren Theilen setzen sich Krystalle von Monochloressigsäure an. Die Ausbeute steigt mit der Stärke und längeren Dauer der Lichteinwirkung. Zur Zeit dieser Versuche erlaubten die Witterungsverhältnisse nicht, ausschliefslich bei Sonnenlicht

zu arbeiten; im günstigsten Fall, bei 23stündiger Einwirkung mit Benutzung von Sonnenlicht und 7stündiger ohne dasselbe erhielt ich 4 Loth krystallisirende Säure aus 12 Loth Essigsäure.

Bei allen Operationen war das krystallisirende Product von gleicher Beschaffenheit; es enthielt in keinem Fall Oxalsäure, welche bei Dumas' Verfahren in reichlichem Maſse aufzutreten scheint; beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser gaben alle Portionen neben Chlorbaryum etwas kohlensauren Baryt, und bei der Destillation stieg der Siedepunkt zuletzt bis über 190°; bei der Zersetzung mit Ammoniak konnte kein Chloroform wahrgenommen werden. Dieses Verhalten lieſs auf einen Gehalt an einer höher gechlorten Essigsäure schlieſsen, welche vorzugsweise in der von der Krystallmasse aufgesaugten Flüssigkeit enthalten sein muſste, da diese mehr kohlensauren Baryt gab, als jene; ich destillirte daher die vereinigten Flüssigkeiten und erhielt aus den Portionen 180 bis 186° und 187 bis 190° nochmals Krystallisationen von Monochloressigsäure; etwa $\frac{1}{4}$ des Ganzen ging ziemlich constant bei 190° über und krystallisirte weder bei längerem Stehen noch beim Abkühlen auf 0°. Da sich durch wiederholte Destillation keine weitere Trennung bewerkstelligen lieſs und da der Chlorgehalt, welchen ich zu 48,25 pC. fand, weder mit der Formel der Dichloressigsäure, welche 55,04, noch mit derjenigen der Trichloressigsäure, welche 65,13 pC. verlangt, übereinstimmte, so sättigte ich die Säure mit Barythydrat und suchte durch Krystallisation ein reines Salz zu gewinnen. Aus der concentrirten Auflösung schoſs zuerst monochloressigsaurer Baryt in durchsichtigen glänzenden Krystallen, gemischt mit einer kleinen Menge eines undurchsichtigen weiſsen Salzes an. Die folgenden Krystallisationen enthielten nur monochloressigsauren Baryt und wurden daher nicht weiter beachtet. Wurde die erste Krystalli-

sation mit wenig kaltem Wasser ausgezogen, so blieb monochloressigsaurer Baryt zurück und aus der Lösung krystallisirte jetzt neben den durchsichtigen Krystallen das weifse Salz in undurchsichtigen kleinen Warzen, welche, ausgelesen und für sich umkrystallisirt, immer wieder in gleicher Form erhalten wurden. Bei der sehr kleinen Menge konnte ich indessen das Salz nicht in hinlänglicher Reinheit darstellen, so dafs ich aus der Analyse desselben keinen anderen Schlufs ziehen konnte, als den, zu welchem auch schon die Chlorbestimmung der Säure geführt hatte: dafs nämlich das Salz einer höher gechlorten Essigsäure angehört, welche die Monochloressigsäure in sehr geringer Menge begleitet.

Da die im Vorhergehenden beschriebenen Versuche immer noch einige Zweifel übrig lassen könnten, ob nicht die Bildung der Monochloressigsäure bei directer Bestrahlung mehr zurück, dagegen die der höher gechlorten Säuren mehr in den Vordergrund trete, machte ich bei günstigeren Witterungsverhältnissen einen weiteren Versuch, bei welchem alle Umstände zu einer möglichst starken Einwirkung zusammenwirken mufsten.

In die Retorte brachte ich 4 Loth Essigsäure von dem aus dem Eisessig krystallisirten Theil, und setzte dieselbe bei möglichst starkem Chlorstrom an einem vollkommen hellen Sommertag den directen Sonnenstrahlen aus. Auch bei der stärksten Entwickelung wurde das Chlor fast vollständig absorbirt und das entweichende Gas war nur schwach gefärbt. Nach 10stündiger ununterbrochener Einwirkung war die Säure dickflüssig geworden und hatte den starken Geruch der Essigsäure fast ganz verloren; sie mischte sich leicht mit Wasser und gab nach dem Neutralisiren mit Ammoniak keine Fällung mit Kalksalzen, war also frei von Oxalsäure; mit überschüssigem Barytwasser wurde nur wenig kohlensaurer Baryt und viel Chlorbaryum erhalten. Bei der Destilla-

tion*) stieg der Siedepunkt so rasch, dafs ich das Destillat nur in zwei Portionen, bis 186° und 187 bis 190° auffing. Beide Portionen konnten nicht zum Krystallisiren gebracht werden, selbst nicht durch Abkühlen auf 0°, was ich einem Wasseranziehen während des langen Stehens zuschreibe. Ein Versuch, die Portion 187 bis 190° durch Destillation über wasserfreier Phosphorsäure zum Krystallisiren zu bringen, führte nicht zum Ziel. Beim ersten Zusatz löste sich die Phosphorsäure unter Zischen und starkem Erhitzen; nachher ballte sie nur noch zusammen. Da sich bei der Destillation etwas Salzsäure entwickelte und der Rückstand sich bedeutend bräunte, wiederholte ich die Behandlung mit Phosphorsäure nicht weiter. Nach nochmaliger Destillation für sich, bei welcher der Siedepunkt zuletzt bis auf 200° stieg, krystallisirte die Säure weder bei längerem Stehen, noch bei starkem Abkühlen. Da der Siedepunkt bei 193° einige Zeit constant blieb, so wurde von dieser Portion eine Chlorbestimmung gemacht. Aus 0,3215 Grm. wurden erhalten 0,5842 Grm. AgCl, entsprechend 50,85 Grm. Chlor. Da diese Zahlen nichts beweisen, sättigte ich beide Portionen mit Baryt, und verdampfte zur Krystallisation. Aus der Portion bis 186° (die nicht mit Phosphorsäure behandelt worden war) schofs zuerst monochloressigsaurer Baryt mit sehr wenig von dem früher erwähnten undurchsichtigen Salz an, die aus der Mutterlauge erhaltene zweite Krystallisation enthielt noch weniger von dem undurchsichtigen Salz, und die dritte war ganz frei von demselben. Ganz ähnlich verhielt sich die über Phosphorsäure destillirte Säure, nur konnte vollkommen reiner monochloressigsaurer Baryt erst durch einmaliges Um-

---

*) Durch plötzliches Erkranken wurde ich genöthigt, die Säure während mehrerer Wochen stehen zu lassen und die Destillation erst nach dieser Zeit vorzunehmen.

Vorstehende Arbeit wurde zum gröfsten Theil im Laboratorium des Herrn Dr. Kekulé zu Heidelberg ausgeführt, welchem ich für die zuvorkommende Bereitwilligkeit, mit welcher er mir die Hülfsmittel seines Laboratoriums zur Verfügung stellte, zu lebhaftem Danke verpflichtet bin †).

Ueber einige Oxydationsproducte des Alkohols;

von *Heinrich Debus.*

II.

In meiner vorigen Abhandlung über diesen Gegenstand*) habe ich einer syrupartigen, zur Klasse der Aldehyde gehörigen Flüssigkeit erwähnt, die sich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Alkohol bildet. Dieselbe besteht fast ganz aus dem Aldehyd der Glyoxylsäure und Oxalsäure. Der reinen und trockenen Substanz, welche ich mit Glyoxal bezeichnen will, kommt die Formel $C_2H_2O_2$ **) zu.

Mischt man syrupartiges Glyoxal, erhalten wie in der oben citirten Abhandlung beschrieben, mit seinem mehrfachen Volum einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron und überläfst die Mischung mehrere Stunden sich selbst, dann bedecken sich die Wände des Gefäfses mit weifsen Krystallkrusten. Man löst dieselben in der gering-

---

†) Erst nachdem diese Arbeit als Dissertation gedruckt war, erfuhr ich, dafs Wurtz (Ann. de Chimie et de Phys. XLIX, p. 61) durch Einwirkung von Chlor auf Chloracetyl das Chlorid der Monochloressigsäure, und aus diesem die Säure selbst dargestellt hat. Der Siedepunkt des ersteren 100 bis 105° erklärt leicht, wefshalb sich dasselbe vom Phosphoroxychlorid durch Destillation nicht trennen läfst. R. H.

*) Diese Annalen C, 5.

**) C = 12, H = 1, O = 16, S = 32.

sten Menge kochenden Wassers auf und läfst das heifse Filtrat ruhig erkalten. In dieser Weise bekommt man schöne Krystalle der in dem Folgenden beschriebenen Verbindung, die in der Regel nach zwei Krystallisationen vollkommen rein sind.

Glyoxal mit zweifach-schwefligsaurem Natron

$C_2H_2O_2$, 2 ($NaHOSO_2$) + aq.

Aus den Mutterlaugen schlägt sich nach Zusatz von Alkohol eine weitere Menge dieser Verbindung nieder, die leicht durch Umkrystallisiren aus Wasser oder wässerigem Alkohol gereinigt werden kann.

Die Verbindung von Glyoxal mit zweifach-schwefligsaurem Natron bildet kleine, weifse und harte Krystalle, die sich leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol lösen. Die wässerige Auflösung färbt sich schwach gelblich, wenn sie längere Zeit gekocht wird; sie fällt essigsaures Blei und Chlorbaryum. Verdünnte Salz- und Schwefelsäure zersetzen dieselbe langsam mit Entwickelung von schwefliger Säure, und heifse Salpetersäure oxydirt sehr schnell das Glyoxal zu Oxalsäure und die schweflige Säure zu Schwefelsäure.

Die Analysen gaben die folgenden Resultate :

I. 0,625 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,1935 Grm. CO_2 und 0,122 Grm. H_2O.

0,622 Grm. gaben 0,311 Grm. schwefelsaures Natron.

II. 0,8825 Grm. gaben 0,2735 Grm. Kohlensäure und 0,1730 Grm. Wasser.

0,478 Grm. gaben 0,237 Grm. schwefelsaures Natron.

0,729 Grm. mit einer Mischung von Salzsäure und chlorsaurem Kali oxydirt gaben nach Ausfällung der Schwefelsäure mit Chlorbaryum 1,294 Grm. schwefelsauren Baryt.

Die angewandte Substanz war im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet. Für 100 Theile ergiebt sich :

	I.	II.
Kohlenstoff	8,44	8,44
Wasserstoff	2,16	2,17
Natrium	16,09	16,04
Sauerstoff	—	—
Schweflige Säure	—	45,40

Die Formel $C_2H_2O_2$, 2 $(NaHOSO_2)$ + aq. verlangt :

Kohlenstoff	2	24	8,45
Wasserstoff	6	6	2,11
Natrium	2	46	16,19
Sauerstoff	5	80	28,16
Schweflige Säure	2	128	45,09
		284	100,00.

Die oben angeführten Analysen wurden, als ich mich während der Sommerferien in München aufhielt, im Laboratorium des Herrn v. Liebig ausgeführt. Ich benutze diese Gelegenheit, um demselben meinen verbindlichsten Dank zu sagen.

Von dieser Verbindung kann man das Glyoxal nicht auf gewöhnliche Weise durch Zusatz von kohlensaurem Natron abscheiden. Selbst eine nicht zur vollkommenen Neutralisation der schwefligen Säure hinreichende Menge kohlensaures Alkali bewirkt, dafs sich die Flüssigkeit gelbbraun färbt und einen dunkel gefärbten Niederschlag fallen läfst. Es scheint sich eine eigenthümliche Schwefelverbindung zu bilden. Glyoxal verhält sich ganz anders zu Alkalien, wenn keine schwefligsauren Salze zugegen sind.

Glyoxal mit zweifach-schwefligsaurem Ammoniak.

$C_2(NH_4)_2O_2$, 2 SO_2 + aq.

Mischt man eine concentrirte Lösung von zweifach-schwefligsaurem Ammoniak mit Glyoxal, dann scheiden sich

bald unter beträchtlicher Wärmeentwickelung Krystalle der obigen Verbindung ab.

Dieselben werden durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinigt. Indem man diese Operation ausführt, darf man die Auflösung nicht zu lange kochen, weil sich sonst leicht ein Theil des Salzes zersetzt.

Diese Verbindung krystallisirt in weifsen, glänzenden, prismatischen Krystallen, die oft schwach gelblich gefärbt sind. In Alkohol scheinen sie ganz unlöslich zu sein, dagegen nimmt Wasser schon in der Kälte viel davon auf. Die wässerige Lösung wird durch essigsaures Blei, aber nicht durch Salze von Kupfer, Silber oder Zink gefällt.

Die Analysen führten zu folgenden Resultaten :

I. 0,799 Grm. gaben 0,297 Grm. CO_2 und 0,326 Grm. H_2O.

II. 0,56 Grm. gaben 0,202 Grm. CO_2 und 0,226 Grm. H_2O.

0,739 Grm. mit einer Mischung von Salzsäure und chlorsaurem Kali gekocht und die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt gaben 1,42 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diese Zahlen führen zu der obigen Formel. In den Folgenden sind die berechneten mit den gefundenen Werthen zusammengestellt.

				I.	II.
Kohlenstoff	2	24	10,0	10,13	9,83
Wasserstoff	10	10	4,2	4,53	4,48
Stickstoff	2	28	—	—	—
Sauerstoff	3	48	—	—	—
Schweflige Säure	2	128	53,7	—	52,8
		238			

Die angewandte Substanz war im leeren Raum getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt.

Glyoxal mit zweifach-schwefligsaurem Baryt.

$4\,(BaHOSO_2),\ 2\,(C_2H_2O_2) + 5\,H_2O$.

Um diese Verbindung darzustellen mische man concentrirte Auflösungen von schwefligsaurem Natron-Glyoxal und

Chlorbaryum, und lasse die Flüssigkeit ein paar Tage stehen. Es sammeln sich nach und nach sehr harte Krystallkrusten an den Seiten der Abdampfschaale, welche nach ein- oder zweimaligem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser vollkommen rein sind.

Die so erhaltenen Krystalle sind sehr schwer löslich in kaltem, jedoch ziemlich leicht in kochendem Wasser. Die heifs gesättigte Auflösung riecht nach schwefliger Säure und setzt nach ein oder zwei Tagen in der Kälte fast die ganze Menge des Aufgelösten in concentrisch gruppirten, jedoch undeutlichen Formen ab. Die Verbindung von Glyoxal mit saurem schwefligsaurem Baryt schwärzt sich beim Erwärmen auf dem Platinblech, verliert schweflige Säure und verbrennt bei länger fortgesetztem Erhitzen zu schwefelsaurem Baryt.

I. 0,787 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,177 Grm. Kohlensäure und 0,160 Grm. Wasser.

0,379 Grm. in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure gefällt gaben 0,219 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,340 Grm. mit chlorsaurem Kali und Salzsäure oxydirt und darauf mit Chlorbaryum gefällt gaben 0,390 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0,705 Grm. gaben 0,158 Grm. Kohlensäure und 0,139 Grm. Wasser.

0,432 Grm. wurden in einem Porcellantiegel geglüht und nach dem Erkalten mit Schwefelsäure befeuchtet. Nachdem der Ueberschufs der letzteren verjagt war, blieben 0,250 Grm. schwefelsaurer Baryt. Dieses Gewicht wurde durch ein zweites Befeuchten mit Schwefelsäure und Glühen nicht geändert.

Die Substanz war im leeren Raume getrocknet.

Aus den obigen Zahlen ergiebt sich für 100 Theile :

				I.	II.
Kohlenstoff . . .	4	48	5,97	6,13	6,11
Wasserstoff . . .	18	18	2,25	2,25	2,19
Baryum	4	274	34,07	33,77	33,98
Sauerstoff	13	208	25,87	—	—
Schweflige Säure .	4	256	31,84	31,53	—
		804	100,00.		

Die unten zu erwähnenden Verwandlungen des Glyoxals zeigen, dafs man die Formel desselben nicht halbiren darf, sondern dafs seine Zusammensetzung durch $C_2H_2O_2$ ausgedrückt werden mufs. Dafs sich aber, wenn man diese Formel adoptirt, immer 1 Atom Glyoxal mit 2 Atomen eines zweifach-schwefligsauren Salzes verbindet, hängt offenbar mit seiner zweibasischen Natur zusammen. Durch Oxydation liefert es auch zweibasische Säuren, die Glyoxyl- und Oxalsäure.

Glyoxal

$C_2H_2O_2$.

Die im Vorhergehenden beschriebene Verbindung von Glyoxal mit zweifach-schwefligsaurem Baryt wird in Wasser gelöst und mit einer zur Ausfällung des Baryts gerade hinreichenden Menge Schwefelsäure gemischt. Die von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit riecht stark nach schwefliger Säure und wird in einem Platinschälchen bei 100° zur Trockne abgedampft.

Die Zersetzung läfst sich durch folgende Gleichung darstellen :

$$4\ (BaHOSO_2),\ 2\ (C_2H_2O_2) + 5\ H_2O + 2\ H_2OSO_2$$
$$= 2\ Ba_2OSO_2 + 4\ SO_2 + 2\ C_2H_2O_2 + 9\ H_2O.$$

Durch das Abdampfen wird die schweflige Säure und das Wasser entfernt, während das Glyoxal als eine feste, amorphe, durchsichtige und schwach gelblich gefärbte Masse

zurückbleibt. Es zerfliefst an der Luft und löst sich mit der gröfsten Leichtigkeit in Wasser, Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung trübt sich nur mit neutralem essigsaurem Bleioxyd, setzt man darauf aber Ammoniak hinzu, dann entsteht ein starker weifser Niederschlag. Schwefelwasserstoff wirkt auf das Glyoxal ein, und mit salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak giebt es einen sehr schönen Silberspiegel. Leitet man Ammoniakgas durch eine Auflösung von Glyoxal in Aether, dann entsteht sogleich ein weifser Niederschlag von Glyoxal-Ammoniak.

0,198 Grm. bei 100° getrocknetes Glyoxal mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,292 Grm. Kohlensäure und 0,063 Grm. Wasser.

Etwas Glyoxal mit Kalium geglüht lieferte keine Spur Cyankalium.

Man hat demnach in Procenten :

				Versuch
Kohlenstoff . . .	2	24	41,37	40,2
Wasserstoff . . .	2	2	3,45	3,53.
Sauerstoff . . .	2	32	—	—
		58		

Der Kohlenstoff ist ungefähr 1 Procent zu niedrig gefunden. Die Anwesenheit einer kleinen Menge der Barytverbindung in dem analysirten Glyoxal dürfte diesen Mangel an Kohlenstoff erklären. Die physikalischen Eigenschaften des Glyoxals machen die Darstellung dieser Substanz in reinem Zustand zu einer sehr schwierigen Operation.

Die caustischen Alkalien verwandeln das Glyoxal schon in der Kälte in glycolsaures Salz :

$$C_2H_2O_2 + CaHO = \underbrace{C_2\,H_3\,Ca\,O_3}_{\text{glycolsaurer Kalk.}}$$

Eine Quantität rohes Glyoxal wurde mit einem kleinen Ueberschufs von Kalkmilch versetzt und die Mischung einige Augenblicke gekocht; das Filtrat gab, nachdem der freie Kalk

durch Kohlensäure entfernt war, bis zum letzten Tropfen Krystalle von glycolsaurem Kalk.

Die Verbindung von Glyoxal mit zweifach-schwefligsaurem Baryt in Wasser gelöst und mit einem kleinen Ueberschufs von caustischem Baryt gekocht gab einen Niederschlag von neutralem schwefligsaurem Baryt. In der Flüssigkeit wurde neben dem freien Baryt nur glycolsaurer Baryt gefunden. Der letztere wurde in das entsprechende Kalksalz verwandelt und dieses zu einer Wasserbestimmung benutzt.

0,370 Grm. unter der Luftpumpe getrockneter Substanz verloren bei 100° C. 0,080 Grm. Wasser. Demnach enthalten 100 Theile 21,62 pC. Krystallwasser. Der glycolsaure Kalk 2 $(C_2H_3CaO_3) + 3\ H_2O$ verliert bei 100° 22,1 pC. an Gewicht. Auch die Krystallform und das Verhalten beim Erhitzen geben das erhaltene Salz als glycolsauren Kalk zu erkennen. Die Zersetzung von zweifach-schwefligsaurem Baryt-Glyoxal durch Baryt läfst sich daher durch folgende Gleichung darstellen :

$$4\ (BaHOSO_2),\ 2\ (C_2H_2O_2) + 5\ H_2O + 6\ BaHO$$
$$= 4\ Ba_2OSO_2 + 9\ H_2O + 2\ \underbrace{(C_2H_3BaO_3)}_{\text{glycols. Baryt}}.$$

Es ist oben bemerkt worden, dafs die Verbindung des Glyoxals mit schwefligsaurem Natron durch kohlensaures Natron und auch durch Natron in anderer Weise zersetzt wird; sie färbt sich nämlich braun und giebt einen dunklen Niederschlag. Setzt man zu Glyoxal zuerst Natron und darauf schwefligsaures Natron, dann bleibt die Mischung farblos, weil das gebildete glycolsaure Natron nicht von schwefligsauren Salzen afficirt wird. Der Grund, dafs die Barytverbindung durch Aetzbaryt ohne Bildung brauner Zersetzungsproducte einfach in neutralen schwefligsauren Baryt und glycolsauren Baryt verwandelt wird, scheint darin zu liegen, dafs der neutrale schwefligsaure Baryt fast unlöslich ist

und daher sogleich aus der Flüssigkeit entfernt wird, während im Falle des Natronsalzes das gebildete neutrale schwefligsaure Natron aufgelöst bleibt und so mit dem Glyoxal Veranlassung zur Erzeugung anderer Körper giebt.

Eine wässerige Lösung von Glyoxal mit wenig und sehr verdünnter Salpetersäure gemischt und dann auf dem Wasserbade abgedampft, hinterläfst einen aus Glyoxylsäure bestehenden Rückstand. Das damit dargestellte Kalksalz enthielt, wie die Analyse zeigte, dieselbe Menge Kalk, als der glyoxylsaure Kalk, und stimmte auch in allen seinen Reactionen mit dem letzteren überein.

$$\underbrace{C_2H_2O_2}_{\text{Glyoxal}} + O = \underbrace{C_2H_2O_3}_{\text{Glyoxylsäure.}}$$

Ein Ueberschufs von Salpetersäure verwandelt sogar in sehr verdünntem Zustande das Glyoxal in Oxalsäure.

$$\underbrace{C_2H_2O_2}_{\text{Glyoxal}} + O_2 = \underbrace{C_2H_2O_4}_{\text{Oxalsäure.}}$$

Glycolsäure wird unter ähnlichen Umständen von verdünnter Salpetersäure nicht verändert, dagegen aber von concentrirter Säure sogleich in Oxalsäure verwandelt.

$$\underbrace{C_2H_4O_3}_{\text{Glycolsäure}} + O_2 = \underbrace{C_2H_2O_4}_{\text{Oxalsäure}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Der glyoxylsaure Kalk kann bis zu 160° ohne Gewichtsverlust erhitzt werden. Bei 180° färbt er sich braun, verliert Wasser und Kohlensäure. Selbst nachdem er zwei Tage dieser Temperatur ausgesetzt gewesen war, verlor er noch immer, jedoch sehr wenig, an Gewicht. Nimmt man die Formel $C_2H_3CaO_4$ als den Ausdruck seiner Zusammensetzung an, dann hatte er nach zweitägigem Erhitzen zu 180° noch nicht so viel verloren, als dem Abgang von einem halben Atom Wasser entsprechen würde. Als nun die Temperatur gesteigert wurde, trat zwar wieder eine gröfsere Gewichtsabnahme ein, jedoch in demselben Grade zersetzte sich auch

die Substanz in oxalsauren Kalk, Glycolsäure und Zersetzungsproducte der letzteren. Ich betrachtete daher den glyoxylsauren Kalk als ein wasserfreies Salz und entnahm aus seiner Analyse die Formel $C_2H_3CaO_4$. Die Zusammensetzung der Glyoxylsäure würde demnach durch $C_2H_4O_4$ ausgedrückt werden.

Hiermit stimmte denn auch die Analyse des Kali- und Bleisalzes dieser Säure überein.

Sieht man jedoch auf die Zusammensetzung des Glyoxals, welches als das Aldehyd der Glyoxylsäure betrachtet werden mufs, und bedenkt, dafs alle bis jetzt bekannten Aldehyde gerade so viel Atome Wasserstoff als die ihnen zugehörigen Säuren enthalten, dann wird man zu dem Schlufs geführt, dafs die Zusammensetzung der Glyoxylsäure durch $C_2H_2O_3$ ausgedrückt werden mufs, d. h. von der in meiner letzten Abhandlung gegebenen Formel mufs 1 Atom Wasser abgezogen werden. Mehrere die Glyoxylsäure betreffenden Erscheinungen stehen in der That mit dem Ausdruck $C_2H_2O_3$ in besserem Einklange. Was das oben erwähnte Verhalten des Kalksalzes betrifft, so könnte dasselbe wohl darin seinen Grund haben, dafs der Temperaturgrad, bei welchem das Krystallwasser weggeht, ganz nahe mit dem zusammenfällt, bei welchem sich das Salz selbst zersetzt. Obgleich ich einer solchen Schlufsfolge kein grofses Gewicht beilege, und es recht gut möglich sein könnte, dafs den von mir untersuchten glyoxylsauren Verbindungen dennoch die allgemeine Formel $C_2H_3MO_4$ zukommt, und dafs gleich der wasserfreien Weinsäure es eine wasserfreie Glyoxylsäure gäbe, die noch substituirbare Wasserstoffatome enthielte, und dann zum Glyoxal in dem oben angedeuteten Verhältnifs stehen würde, so will ich doch die Formel $C_2H_2O_3$ für die Glyoxylsäure vorläufig adoptiren. Denn die letztere steht nach dem Ausdruck $C_2H_2O_3$ in mehr regelmäfsigem Zusammenhang mit den andern

hier besprochenen Körpern. Ich habe jedoch die Absicht, über diese Frage eine neue Versuchsreihe zu unternehmen, und daher betrachte ich gegenwärtig die Formel $C_2H_2O_2$ nur als ein hypothetisches Element, mit Hülfe dessen gröfsere Einheit in die Vorstellungsweise der Erscheinungen gebracht wird, und dessen Gebrauch man wohl unter dieser Voraussetzung gestatten kann.

Der vor Kurzem von Wurtz entdeckte Alkohol Glycol steht zum gewöhnlichen Alkohol in demselben Verhältnifs, wie eine zweibasische zu einer einbasischen Säure. Der gewöhnliche Alkohol verliert 2 Atome Wasserstoff, um das ihm zugehörige Aldehyd zu bilden. Nimmt man nun an, dafs das zweisäurige Glycol 4 Atome Wasserstoff verlieren mufs, um das ihm zugehörige Aldehyd zu erzeugen, so wird man zu einem Körper von der Zusammensetzung des Glyoxals geleitet. Berücksichtigt man ferner, dafs Glyoxal und Glycol aus demselben Körper, aus gewöhnlichem Alkohol, durch Oxydation entstehen, dann kann wohl kein Zweifel obwalten, dafs das Glyoxal ein Aldehyd des Glycols ist. Die letztere Substanz enthält in einem Atom 2 Atome Wasserstoff, die durch andere Radicale vertreten werden können. Das Glyoxal verbindet sich immer mit 2 Atomen eines zweifach-schwefligsauren Salzes und giebt bei der Oxydation nicht wie die gewöhnlichen Aldehyde einbasische, sondern zweibasische Säuren. Sind die gewöhnlichen Aldehyde, d. h. diejenigen, die den Aldehyd der Essigsäure zum Typus haben, Hydrüre, und bestehen aus einem Atom Wasserstoff und einem Atom eines electronegativeren Radicals, dann mufs man das Glyoxal als das Hydrür eines zweibasischen electronegativen Radicals ansehen; d. h. es würde Oxalylhydrür sein und durch die Formel C_4O_4, H_2 repräsentirt werden. Es ist polymer mit Formyl.

$$\underbrace{C_2H_6O}_{\text{Alkohol}} + O = \underbrace{C_2H_6O_2}_{\text{Glycol}} ; \quad \underbrace{C_2H_6O_2}_{\text{Glycol}} - 4H = \underbrace{C_2H_2O_2}_{\text{Glyoxal}}$$

Das Glyoxal sollte nun 2 Atome Sauerstoff aufnehmen und zu der zweibasischen Oxalsäure leiten. Es zeigt sich aber, daſs diese zwei Atome Sauerstoff nicht auf einmal, sondern nacheinander absorbirt werden, und erst Glyoxylsäure und darauf Oxalsäure bilden.

$$\underbrace{C_2H_2O_2}_{\text{Glyoxal}} + O = \underbrace{C_2H_2O_3}_{\text{Glyoxylsäure}} ; \quad \underbrace{C_2H_2O_3}_{\text{Glyoxylsäure}} + O = \underbrace{C_2H_2O_4}_{\text{Oxalsäure}}$$

So scheint es, daſs einem zweibasischen Aldehyd zwei Säuren entsprechen. Der Raum, der durch die Wegnahme von 4 Atomen Wasserstoff aus dem Glycol frei wird, kann durch ein oder zwei Atome Sauerstoff ausgefüllt werden. Die stabilere Verbindung ist die Oxalsäure, d. h. diejenige, worin aller verlorene Wasserstoff des Glycols durch eine äquivalente Menge Sauerstoff ersetzt ist, und das Bestreben, diese zu bilden, am gröſsten.

Hieraus erklärt sich vielleicht die leichte Zersetzbarkeit der Glyoxylsäure und ihre Neigung, in Oxalsäure überzugehen. Schon Schwefelwasserstoff zersetzt die Glyoxylsäure in Oxalsäure und eine schwefelhaltige, wahrscheinlich der Glycolsäure entsprechende Säure. Starke Basen bringen eine ähnliche Verwandlung schon in der Kälte hervor.

$$2\,\underbrace{C_2HCaO_3}_{\text{Glyoxyls. Kalk}} + CaHO = \underbrace{C_2Ca_2O_4}_{\text{Oxals. Kalk}} + \underbrace{C_2H_3CaO_3}_{\text{Glycols. Kalk}}$$

Nach diesen Betrachtungen steht also das Glyoxal zwischen dem Glycol $C_2H_6O_2$ und der Oxalsäure, gerade so wie der gewöhnliche Aldehyd C_2H_4O zwischen dem Alkohol und der Essigsäure das verbindende Glied ausmacht.

Die Oxydation des Alkohols durch Salpetersäure, in so weit als die Bildung der hier besprochenen Körper davon abhängt, kann durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:

$$\underbrace{C_2H_6O}_{\text{Alkohol}} + O = \underbrace{C_2H_6O_2}_{\text{Glycol}}; \quad \underbrace{C_2H_6O_2}_{\text{Glycol}} + O_2 = \underbrace{C_2H_2O_2}_{\text{Glyoxal}} + 2\,H_2O$$

$$\underbrace{C_2H_2O_2}_{\text{Glyoxal}} + H_2O = \underbrace{C_2H_4O_3}_{\text{Glycolsäure}}; \quad \underbrace{C_2H_2O_2}_{\text{Glyoxal}} + O = \underbrace{C_2H_2O_3}_{\text{Glyoxylsäure}}$$

$$\underbrace{C_2H_2O_3}_{\text{Glyoxylsäure}} + O = \underbrace{C_2H_2O_4}_{\text{Oxalsäure.}}$$

Zuweilen erhielt ich neben dem Glyoxal einen Körper, der mit dem Glycerin die gröfste Aehnlichkeit zeigte. Es ist mir aber noch nicht gelungen, denselben in einem zur Analyse geeigneten Zustand darzustellen. Die Bildung des Aethyl-Glycerins bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Alkohol wäre wohl möglich.

Die in dem Folgenden gebrauchten Formeln sollen nicht die Constitution der betreffenden Körper ausdrücken. Wenn für die Aconitsäure der Ausdruck $3\,(C_4H_4O_4)$, d. h. die Formel des Glyoxals mit drei multiplicirt gesetzt wird, so soll damit nicht gesagt sein, dafs die Aconitsäure wirklich aus drei Atomen Glyoxal besteht, sondern nur eine Anschauungsweise ihrer Bildung oder Zersetzung dargestellt werden. An der Ameisensäure kann man sich diefs sehr gut deutlich machen. Diese Substanz entsteht oder man kann sich dieselbe entstanden denken aus Kohlenoxyd und Wasser. Will man die Zersetzungen derselben darstellen, so bekommt man in vielen Fällen ein klareres Bild, wenn das Kohlenoxyd und Wasser als die näheren Elemente gedacht werden, weil manche Verwandlungen der Ameisensäure so vor sich gehen, als wenn sie aus Kohlenoxyd und Wasser zusammengesetzt wäre. Dennoch mufs man die Ameisensäure, an sich selbst betrachtet, als aus Formyl, Wasserstoff und Sauerstoff bestehend ansehen. Das Formyl kann nun als eine Verbindung von Kohlenoxyd und Wasserstoff betrachtet werden. In

gewissem Sinne ist es also einerlei, ob man sagt, die Ameisensäure besteht aus Formyl, Wasserstoff und Sauerstoff, oder aus Kohlenoxyd, Wasserstoff und Sauerstoff, oder gar aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Es mag zuweilen nützlich sein, die eine Vorstellungsweise der andern vorzuziehen. Die folgenden Formeln sollen daher nur die Bildung und das Zerfallen, aber nicht die rationelle Zusammensetzung der betreffenden Säuren repräsentiren. Die Wein-, Aepfel- und Citronensäure begleiten sich so häufig, dafs man von diesem Umstand allein auf einen inneren Zusammenhang derselben schliefsen sollte, wenn nicht schon die Eigenschaften darauf hinweisen. Stellt man ihre Formeln zusammen und fügt noch die der Glycolsäure hinzu, dann findet man zwischen ihnen eine der Zusammensetzung des Glyoxals entsprechende Differenz :

		Diff.
Glycolsäure	$C_2H_4O_3$	
Aepfelsäure	$C_4H_6O_5$	$C_2H_2O_2$
Citronensäure	$C_6H_8O_7$	$C_2H_2O_2$.

Dasselbe Verhältnifs findet zwischen der Glyoxylsäure und wasserfreien Weinsäure statt :

Glyoxylsäure	$C_2H_2O_3$	$C_2H_2O_2$.
Weinsäure	$C_4H_4O_5$	

Setzen wir für $C_2H_2O_2$ das Symbol gly, dann nehmen die obigen Formeln folgende Gestalt an :

gly H_2O = Glycolsäure $C_2H_4O_3$ glyO = Glyoxylsäure $C_2H_2O_3$
$(gly)_2H_2O$ = Aepfelsäure $C_4H_6O_5$ $(gly)_2O$ = Weinsäure $C_4H_4O_5$
$(gly)_3H_2O$ = Citronens. $C_6H_8O_7$ (wasserfrei).

Glyoxal kann durch Aufnahme der Elemente des Wassers in Glycolsäure und durch Oxydation in Glyoxylsäure übergeführt werden. Ein mit dem Glyoxal polymerer Körper $C_4H_4O_4$ würde mit Wasser Aepfelsäure und mit Sauerstoff wasserfreie Weinsäure geben können. In gleicher Weise könnte aus

3 $C_2H_2O_2$ = $C_6H_6O_6$ durch Verbindung mit Wasser Citronensäure entstehen. Dieser hypothetische Zusammenhang wird sehr durch die Verwandlung der gedachten Säuren bei höherer Temperatur unterstützt.

$$\underbrace{(gly)_3H_2O}_{\text{Citronensäure}} - H_2O = (gly)_3 = \underbrace{C_6H_6O_6}_{\text{Aconitsäure}}$$

$$\underbrace{(gly)_2H_2O}_{\text{Aepfelsäure}} - H_2O = (gly)_2 = \underbrace{C_4H_4O_4}_{\text{Maleinsäure}}$$

$$\underbrace{(gly)H_2O}_{\text{Glycolsäure}} - H_2O = gly = \underbrace{C_2H_2O_2}_{\text{Glycolid.}}$$

Die Aepfelsäure kann, wie Arppe gezeigt, in Weinsäure und die letztere nach Dessaignes durch Oxydation in Glycolsäure übergeführt werden. Das Glyoxal liefert durch Wasseraufnahme Glycolsäure, und durch Oxydation die mit der Weinsäure verwandte Glyoxylsäure. Das citronensaure Kali giebt bei der Behandlung mit Brom, Bromoform, Bromoxaform und Kohlensäure. Das Bromoxaform seinerseits zersetzt sich beim Behandeln mit Kali in Bromoform, Oxalsäure und Bromkalium. Das Bromoform gehört zur Formylreihe und das Glyoxal ist polymer mit Formyl.

Kali führt die Aepfel-, Citronen- und Weinsäure bei höherer Temperatur in Essigsäure und Oxalsäure über, und durch Gährung giebt die Aepfelsäure eine mit der Oxalsäure homologe Säure. Das Glyoxal ist der Aldehyd der Oxalsäure und entsteht durch Oxydation aus demselben Körper, aus dem durch den gleichen Procefs die Essigsäure entspringt, und enthält 2 Atome Wasserstoff weniger als die letztere. So stehen denn die Aepfel-, Wein- und Glycolsäure in directem Zusammenhang, indem man die erste in die zweite und diese wieder in die dritte überführen kann, und wahrscheinlich hat ihre innere Verwandtschaft darin ihren Grund, dafs sie aus Glyoxal und Körpern, welche ihm polymer sind, entstehen.

Ueber die Oxalate der Alkalien und alkalischen Erden;

von *A. Souchay* und *E. Lenfsen*,
Assistent am chemischen Laboratorium zu Wiesbaden.

(Fortsetzung von Bd. C, S. 308.)

---

16. *Neutraler oxalsaurer Strontian.* — Wird ein lösliches Strontiansalz, z. B. Chlorstrontium oder salpetersaurer Strontian, kalt mit oxalsaurem Ammon gefällt, so erhält man den normalen oxalsauren Strontian, der in dieser Weise dargestellt aber immer, wenn auch nur Spuren von Ammonsalzen zurückhält. Er bildet ein geschmackloses, sehr lockeres weifses Pulver, welches in Wasser äufserst schwer löslich ist. — 1 Theil des frisch gefällten oxalsauren Strontians löst sich nach unseren wiederholt ausgeführten Bestimmungen in 12000 Theilen kalten Wassers und in etwas weniger heifsem Wasser. Die Angaben Hope's in Bezug auf die Löslichkeit desselben sind nicht richtig.

Die Oxalsäure ist demnach ein empfindlicheres Reagens auf Strontian, als die Schwefelsäure, denn 1 Th. schwefelsaurer Strontian löst sich schon in 7000 Th. Wasser *). Die Reaction ist aber nicht wohl anwendbar, da der oxalsaure Strontian in Ammonsalzen, wie auch schon Brett anführt, ziemlich löslich ist. Ferner kann ja auch die Reaction mit Schwefelsäure durch Zusatz von Weingeist an Empfindlichkeit bedeutend gesteigert werden. — In concentrirten heifsen Oxalsäurelösungen bleibt der oxalsaure Strontian unverändert, oder löst sich nur in höchst geringer Menge auf.

Der kalt gefällte oxalsaure Strontian ergab, im lufttrockenen Zustande untersucht, folgende Resultate :

---

*) Quantitative Analyse von R. Fresenius, 3. Aufl., S. 97.

a) 1,1904 Grm. gaben 0,7904 Grm. SrO, CO_2.
Diefs entspricht 46,65 pC. SrO.

Die Oxalsäure wurde mit Chamäleonlösung titrirt, nachdem der oxalsaure Strontian zuvor durch Salzsäure in Lösung gebracht worden war. Es wurden gefunden 32,23 pC. C_4O_6.

b) 0,4179 Grm. gaben 0,3449 Grm. SrO, SO_3 = 46,64 pC. SrO.

c) 1,4299 Grm. gaben 0,9382 Grm. SrO, CO_2 = 46,10 pC.

Die Analysen sind mit drei zu verschiedenen Zeiten dargestellten Salzen ausgeführt worden. Die erhaltenen Resultate sind etwas zu niedrig, wegen der geringen Menge anhaftender Ammonsalze, geben aber unzweifelhaft die Formel: $\left.\begin{matrix}SrO\\SrO\end{matrix}\right\}C_4O_6$ + 5 aq. zu erkennen.

	berechnet		erhalten a.	erhalten b.	erhalten c.
2 SrO	104	47,06	46,65	46,64	46,10
C_4O_6	72	32,58	32,23	—	—
5 HO	45	20,36	—	—	—
	221	100,00.			

Verfährt man bei der Darstellung des normalen oxalsauren Strontians in der Art, dafs man statt des oxalsauren Ammons oxalsaures Kali anwendet, so erhält man kein reines Präparat. Ein in der Weise dargestelltes Strontianoxalat ergab beim Glühen einen Rückstand von 62,80 pC. kohlensaurem Strontian, der aber durch beigemengtes kohlensaures Kali sehr alkalisch reagirte.

Bérard, Thomson und Vauquelin fanden für den oxalsauren Strontian die Formel : $\left.\begin{matrix}SrO\\SrO\end{matrix}\right\}C_4O_6$ + 2 aq. Dieselben haben sicherlich das heifs gefällte, oder ein bei 100° C. getrocknetes Salz untersucht. Wird nämlich eine siedende Lösung von salpetersaurem Strontian mit oxalsaurem Ammon gefällt und der Niederschlag längere Zeit mit der Flüssigkeit gekocht, zuletzt filtrirt und mit heifsem Wasser ausgewaschen,

so erhält man ein Präparat, was zwar vollkommen rein ist, aber auch eine andere Zusammensetzung hat.

1,0844 Grm. gaben 0,8141 Grm. kohlensauren Strontian = 52,75 pC. SrO; das Salz hat die Formel: $\left.\begin{matrix}SrO\\SrO\end{matrix}\right\} C_4O_6$ + 2 aq., welche 53,61 pC. SrO verlangt. — Dasselbe verliert bei 100° C. kein Wasser mehr.

Der oxalsaure Strontian von der Formel: $\left.\begin{matrix}SrO\\SrO\end{matrix}\right\} C_4O_6$ + 5 aq. verliert bei 60° C. 1 Aeq. Wasser (eine ausgeführte Bestimmung ergab 4,05 pC.; die Formel verlangt 4,07 pC.), bei 100° die zwei folgenden Aequivalente. Die beiden letzten Aequivalente entweichen erst bei 150° C.

17. *Saurer oxalsaurer Strontian.* — Die ersten Angaben über die muthmafsliche Existenz des sauren oxalsauren Strontians wurden von Thomson *) gemacht. Er erhielt nämlich ein Salz, welches 43,1 pC. SrO enthielt, als er salpetersauren Strontian mit Oxalsäure zusammenbrachte. Bérard **) scheint an der Existenz dieses Salzes zu zweifeln, indem er den normalen oxalsauren Strontian in Oxalsäure unlöslich fand. Neuerdings hat Wicke ***) eine Arbeit über die oxalsauren Strontiansalze geliefert. Die Resultate derselben können wir in keiner Weise bestätigen.

Wicke giebt nämlich an: Eine Lösung von salpetersaurem Strontian liefert, auf die eine oder andere Weise mit Oxalsäure versetzt (so dafs nämlich einmal die Oxalsäure, ein anderes Mal das Strontiansalz im Ueberschufs vorhanden), Krystalle, die in ihrer Form gleich sind, und zwar Quadratoctaëder. Wicke fand für das bei 120° C. getrocknete Salz, die Formel: $\left.\begin{matrix}SrO\\SrO\end{matrix}\right\} C_4O_6$ + 6 aq.

*) Phil. Trans. 1808, 63.

**) Ann. Chim. LXXIII, 263.

***) Diese Annalen XC, 101.

Diese Angabe ist nicht richtig. Es entstehen nämlich hierbei zweierlei Salze. Setzt man zu einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Strontian oder von Chlorstrontium wenig Oxalsäure, so fällt bald ein schwerer, sandiger, krystallinischer Niederschlag zu Boden. Es ist diefs ein neutrales Salz. — Verfährt man umgekehrt, setzt zu einer concentrirten Lösung von Oxalsäure wenig salpetersauren Strontian, so erhält man einen lockeren, krystallinisch-glänzenden Niederschlag. Es ist diefs Salz ein Gemenge von neutralem mit saurem oxalsaurem Strontian. — Von diesen beiden Salzen hat Wicke vermuthlich das letztere der Analyse unterworfen und die Formel : $\left.\begin{matrix}SrO\\SrO\end{matrix}\right\}C_4O_6 + 6$ aq. gefunden. Die Analyse mag ganz richtig sein, doch hat sie gar keine Geltung, da sie nur mit einem Salzgemenge ausgeführt worden ist. Sollte Wicke hingegen das erstere der beiden Salze untersucht haben, so ist seine Analyse unrichtig. Diefs Salz hat nämlich die Formel : $\left.\begin{matrix}SrO\\SrO\end{matrix}\right\}C_4O_6 + 5$ aq. im lufttrockenen Zustande und bei 120° C. getrocknet die Formel : $\left.\begin{matrix}SrO\\SrO\end{matrix}\right\}C_4O_6 + 2$ aq. Ein bei 120° getrocknetes Salz von der Formel : $\left.\begin{matrix}SrO\\SrO\end{matrix}\right\}C_4O_6$ + 6 aq. haben wir niemals erhalten. Es existirt nicht.

Das Verhalten des salpetersauren Strontians und des Chlorstrontiums zu Oxalsäure wurde von uns einer sorgfältigen Untersuchung unterworfen. Auf die Angaben Wicke's fufsend hatten wir anfangs die Oxalsäure und den salpetersauren Strontian in willkürlichen Verhältnissen gemischt. Die Niederschläge wurden mit kaltem Wasser vollständig ausgewaschen, dann lufttrocken untersucht. Auf diese Weise erhielten wir durchaus keine constanten Resultate. Die Salze variirten mit einem Strontiangehalt von 40 bis 50 pC. Einmal reagirte das erhaltene Präparat sauer, ein anderesmal neutral;

wir sahen uns daher genöthigt, die Untersuchung systematischer vorzunehmen.

1. Es wurde eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Strontian kalt mit einer geringen Menge von Oxalsäure versetzt. Es entstand erst nach einiger Zeit ein schwerer Niederschlag, der sich sofort absetzte. Derselbe wurde kalt ausgewaschen, dann zwischen Fliefspapier getrocknet. — Dieser Versuch wurde zweimal zu verschiedenen Zeiten ausgeführt.

2. Statt des salpetersauren Strontians wurde Chlorstrontium genommen, im übrigen eben so verfahren. Ausgewaschen wurde so lange, bis im Filtrat kein Chlor mehr nachzuweisen war. Beide Niederschläge waren äufserlich gleich; auch ihre Zusammensetzung war übereinstimmend:

1. a. 1,2467 Grm. gaben 0,8305 SrO, CO_2.
b. 0,4097 „ „ 0,2730 SrO, CO_2.
2. 1,3685 „ „ 0,9100 SrO, CO_2.

	berechnet		erhalten		
			1a.	1b.	2.
2 SrO	104	47,06	46,81	46,73	46,73
C_4O_6	72	32,58	—	—	—
5 HO	45	20,36	—	—	—
	221	100,00.			

Der auf diese Weise dargestellte neutrale oxalsaure Strontian ist demnach ganz identisch mit dem oben 16 abgehandelten Salze. Er ist nur auf die letztere Art erhalten, schön krystallinisch, besteht nämlich aus mikroscopischen, schön ausgebildeten Quadratoctaëdern.

3. Eine concentrirte Lösung von Oxalsäure wurde in der Kälte mit einer kleinen Menge von Chlorstrontium versetzt. Es entstand sogleich ein leichter, durchscheinender, krystallinischer Niederschlag. Derselbe wurde ausgewaschen, bis alles Chlor daraus entfernt war, dann zwischen Fliefspapier getrocknet. Er reagirte stark sauer.

1,1500 Grm. gaben 0,7190 Grm. SrO, CO_2, entsprechend 43,93 pC. SrO.

4. Statt Chlorstrontium wurde salpetersaurer Strontian genommen, sonst wie in 3. verfahren. Das erhaltene Präparat reagirte ebenfalls stark sauer.

0,5858 Grm. gaben 0,3600 Grm. SrO, CO_2, entsprechend 43,20 pC. SrO.

Da durch die angeführten Versuche die Existenz des Bioxalats vom Strontian sehr wahrscheinlich gemacht worden, so wurden nunmehr zur Darstellung dieses im reinen Zustande Versuche angestellt.

Trägt man neutralen oxalsauren Strontian in rauchende, auf 100° C. erwärmte Salzsäure bis zur Sättigung ein, so erhält man beim Erkalten milchweifse Krusten, die wahrscheinlich ein Gemenge von neutralem oxalsaurem Strontian und von saurem oxalsaurem Strontian darstellen. Dieselben sind nämlich frei von Chlor und reagiren stark sauer.

1,3085 Grm. der Krystalle gaben 0,7895 Grm. SrO, CO_2 = 42,4 pC. SrO.

Wird oxalsaurer Strontian in concentrirte, auf 100° C. erwärmte Salzsäure nicht bis zur Sättigung eingetragen, so erhält man beim Erkalten Krystalle von Oxalsäure.

Gegen Salpetersäure verhält sich der oxalsaure Strontian ganz ähnlich.

Niemals erhält man das Bioxalat rein, immer vermischt mit dem normalen Salz. Oft waren die ausgeschiedenen Krystallrinden so gleichartig, sowohl in ihrem äufseren Habitus, als auch in ihrer Zusammensetzung (dieselben gaben constant einen Strontiangehalt, der zwischen 43,0 und 43,5 pC. variirte), dafs man wohl geneigt sein könnte, sie als ein Doppelsalz von normal oxalsaurem Strontian mit saurem oxalsaurem Strontian zu betrachten. (Ein solches Doppelsalz würde die Formel: $\left.\begin{matrix}SrO\\SrO\end{matrix}\right\}C_4O_8 + 2\left.\begin{matrix}SrO\\HO\end{matrix}\right\}C_4O_8 + 4$ aq. besitzen, welche 43,5 pC. SrO verlangt.)

Die Darstellung des Bioxalats im reinen Zustande gelang uns nur einmal, und zwar unter folgenden Umständen. Eine ziemlich concentrirte Lösung von Chlorstrontium wurde mit dem 1- bis 2fachen Volum starker Salzsäure vermischt, sodann das 3- bis 4fache Volum einer bei circa 60° C. gesättigten Oxalsäurelösung zugefügt. Die Flüssigkeit wurde mehrere Tage in die Kälte (bei etwa 0°) hingestellt. Es hatten sich neben Oxalsäure und normalem Strontianoxalat auch Krusten des Bioxalats ausgeschieden, und zwar waren diefs säulenförmige, stark glänzende Kryställchen mit pyramidalen Endflächen; meist waren die Kryställchen drusenförmig verwachsen. Das Salz wurde mechanisch herausgelesen und ein Theil der Analyse unterworfen :

0,3905 Grm. gaben 0,1880 SrO, CO_2 = 34,0 pC. SrO.

Die Formel : $\left.\begin{matrix}SrO\\HO\end{matrix}\right\} C_4O_6 + 2$ aq. verlangt 34,4 pC. SrO.

Der saure oxalsaure Strontian ist also dem Barytsalz analog zusammengesetzt. An der Luft verwitterten die Krystalle. Mit Wasser wurden sie trübe, indem sie in Oxalsäure und normales Salz zerfielen. Man kann mit kaltem Wasser alle Oxalsäure nach und nach auswaschen, so dafs normales Salz zurückbleibt. Mit heifsem Wasser in Berührung zersetzen sie sich augenblicklich.

Ueber die Oxalate der schweren Metalloxyde;

von *Denselben*.

Anschliefsend an unsere Arbeit über die Oxalate der Alkalien und alkalischen Erden haben wir die Untersuchung auch derjenigen Salze unternommen, welche die Oxalsäure

mit den schweren Metalloxyden bildet. Die Resultate, welche sich bei der Untersuchung der Quecksilberoxyd- und Manganoxydulsalze ergeben haben, theilen wir nachstehend mit.

1. *Oxalsaures Quecksilberoxyd.* — Alle Angaben über das oxalsaure Quecksilberoxyd beschränken sich auf zwei Arbeiten, deren eine, die ältere, von H. Harff*), die zweite von Burkhardt**) ist. — Beide Arbeiten sind sehr mangelhaft und enthalten eine Menge falscher Angaben und Widersprüche, wie denn auch schon Gmelin***) in seinem Handbuche die von Harff und Burkhardt veröffentlichten Resultate stark in Zweifel zieht.

Man erhält das oxalsaure Quecksilberoxyd als ein schneeweifses, sehr schwerlösliches Pulver, wenn man eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd zu einer Lösung von Oxalsäure setzt, und zwar in der Art, dafs die letztere stark vorwaltet, denn nur in dem Falle erhält man ein Präparat, was frei von anhängendem basisch-salpetersaurem Quecksilbersalz ist. — Aus den Untersuchungen von Harff ergiebt sich offenbar, dafs er ein solches unreines Präparat zu seiner Arbeit benutzt hat.

Das oxalsaure Quecksilberoxyd bildet sich auch, wenn man gelbes Quecksilberoxyd mit Oxalsäure längere Zeit digerirt.

Das nach oben angeführter Weise dargestellte Salz stellt ein weifses, schweres, amorphes, Lackmus röthendes Pulver dar. Beim Trocknen nimmt es zuweilen durch Einwirkung des Lichts einen Stich ins Gelbliche an. Das einmal getrocknete Salz hält sich nur im Dunkeln unverändert.

---

*) Pharm. Centralblatt 1836, S. 312.

**) Pharm. Centralblatt 1837, S. 840.

***) Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., Bd. IV, S. 866.

Das oxalsaure Quecksilberoxyd löst sich leicht in Salzsäure. Die Lösung scheidet bald Krystalle von Quecksilberchlorid aus. In kalter Salpetersäure, von 1,2 spec. Gewicht, ist es nicht so leicht löslich. In Oxalsäure, selbst in heifser concentrirter, ist es unlöslich. Durch phosphorsaures und kohlensaures Natron wird das Salz zersetzt; es bildet sich dann phosphorsaures Quecksilberoxyd und Quecksilberoxyd. In Ammonsalzen ist das Salz ziemlich löslich, besonders besitzt Salmiak eine aufserordentliche Lösungskraft. Wird oxalsaures Quecksilberoxyd im Ueberschufs in eine Salmiaklösung eingetragen und nunmehr zum Sieden erhitzt, so tritt bald eine heftige Kohlensäureentwickelung ein; es bildet sich unlösliches Quecksilberchlorür, nach folgender Gleichung:

$$2\left(\left.\begin{matrix}HgO\\HgO\end{matrix}\right\}C_4O_6\right) + 2\,NH_4Cl = \left.\begin{matrix}NH_4O\\NH_4O\end{matrix}\right\}C_4O_6 + 2\,Hg_2Cl + 4\,CO_2.$$

Das oxalsaure Quecksilberoxyd ist in kaltem Wasser ganz unlöslich, in siedendem Wasser ist es nur in höchst geringen Spuren löslich. Die Lösung wird nämlich durch Schwefelwasserstoff kaum wahrnehmbar bräunlich gefärbt. In Aether und Weingeist ist das Salz absolut unlöslich.

Das lufttrockene oxalsaure Quecksilberoxyd verliert durch Trocknen bei 100° nichts an Gewicht. Das bei 100° getrocknete hat die Formel : $\left.\begin{matrix}HgO\\HgO\end{matrix}\right\}C_4O_6$, ist demnach wasserfrei.

1. 1,5227 Grm. gaben 1,2185 Grm. HgS.
2. 1,4165 „ „ 1,1275 „ HgS.

	berechnet		erhalten 1.	erhalten 2.
2 HgO	216	75,00	74,49	74,13
C_4O_6	72	25,00	—	—
	288	100,00.		

Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, dafs eine gewogene Menge des Salzes durch einige Tropfen Salzsäure in Lösung gebracht, mittelst Schwefelwasserstoffwasser aus-

gefällt wurde. Das Schwefelquecksilber wurde nach bekannter Art bestimmt *).

Wird oxalsaures Quecksilberoxyd in einem trockenen Röhrchen erhitzt, so zersetzt es sich unter schwacher Verpuffung, indem sich ein Sublimat von metallischem Quecksilber bildet. — Erhitzt man das Salz dagegen in einem Oelbade vorsichtig bis zu 162° C., so verzischt es ziemlich heftig. Es scheidet sich hierbei aber keine Spur von Quecksilber aus, sondern es bleibt ein weifser Rückstand von reinem oxalsaurem Quecksilberoxydul.

$$2 \left.\begin{matrix} HgO \\ HgO \end{matrix}\right\} C_4O_6 = \left.\begin{matrix} Hg_2O \\ Hg_2O \end{matrix}\right\} C_4H_6 + 4\ CO_2.$$

Bei höherer Temperatur zerfällt das oxalsaure Quecksilberoxydul dann in Kohlensäure und metallisches Quecksilber.

Ein eigenes Verhalten gegen Stofs und Schlag läfst das oxalsaure Quecksilberoxyd von allen anderen Oxalaten leicht unterscheiden. — Bringt man nämlich das trockene Salz in einen Porcellanmörser und reibt es rasch und stark mit dem Pistill, so explodiren schon die kleinsten Mengen mit heftigem Knall, unter Ausstofsen von Quecksilberdämpfen.

Das oxalsaure Quecksilberoxyd scheint kein saures Salz zu bilden, da es in Oxalsäure durchaus unlöslich ist. — Die Angabe von Harff, dafs das neutrale Salz beim Kochen mit Wasser in ein basisches und ein lösliches saures Salz zerfalle, ist unrichtig.

2. *Oxalsaures Quecksilberoxyd-Kali.* — Die einzige Mittheilung, betreffend diefs Salz, ist die von Burkhardt gemachte, dafs nämlich ein Doppelsalz von oxalsaurem Kali und oxalsaurem Quecksilberoxyd nicht existire.

---

*) Vgl. Fresenius quantit. Analyse, 3. Aufl., S. 190.

Trägt man in eine ziemlich concentrirte, siedende Lösung von normal oxalsaurem Kali frisch gefälltes oxalsaures Quecksilberoxyd ein, so löst sich letzteres in reichlicher Menge, und wird nun die gesättigte Flüssigkeit vom Ueberschufs des Quecksilberoxalats abfiltrirt, so erhält man beim Erkalten des Filtrats kleine, weifse, schön irisirende Krystallschuppen, die sich unter dem Mikroscop als klare quadratische Säulchen darstellen.

Diefs Doppelsalz wird durch Waschen mit Wasser zersetzt, man konnte das Salz also nur durch Auspressen zwischen Fliefspapier von der Mutterlauge befreien. Ein so präparirtes lufttrockenes Salz ergab die nachstehenden analytischen Resultate :

0,9525 Grm. gaben durch Glühen, Behandeln des Rückstandes mit Schwefelsäure, kohlensaurem Ammon 0,3425 Grm. KO, SO_3, was absolut neutral reagirte, = 19,46 pC. KO.

1,3265 Grm. gaben 0,6355 Grm. HgS = 44,60 pC. HgO.

	berechnet		erhalten
HgO	108,0	44,07	44,60
KO	47,1	19,22	19,46
C_4O_6	72,0	29,37	—
2 HO	18,0	7,34	—
	245,1	100,00.	

Das Doppelsalz besitzt demnach die Formel : $\left.\begin{matrix}HgO\\KO\end{matrix}\right\}C_4O_6$ + 2 aq. Durch Trocknen bei 100° verliert das Salz 3,42 pC. an Gewicht (etwa 1 Aeq. Wasser), wird aber zugleich schwarz, indem sich Quecksilberoxydul bildet. Auch dem Lichte ausgesetzt erleidet das Salz Zersetzung. Es färbt sich anfangs gelb, dann grau bis schwarz. Bei höherer Temperatur wird das Doppelsalz ruhig zersetzt, indem ein kohliger Rückstand von kohlensaurem Kali bleibt. — In Weingeist und Aether ist es unlöslich.

3. *Oxalsaures Quecksilberoxyd-Natron* scheint nicht zu existiren, da oxalsaures Quecksilberoxyd in oxalsaurem Natron unlöslich ist.

4. *Oxalsaures Quecksilberoxyd-Ammon.* — In ganz derselben Weise, wie das Kalidoppelsalz, entsteht das Ammondoppelsalz durch Eintragen von oxalsaurem Quecksilberoxyd in die siedende, concentrirte Lösung des normal oxalsauren Ammons. Das Doppelsalz bildet weifse mikroscopische Säulchen, die sich im Lichte rasch zersetzen, indem ein Theil der Oxalsäure oxydirt, in Kohlensäure verwandelt wird, und ein entsprechender Theil des oxalsauren Quecksilberoxyds in Oxydulsalz übergeht; denn während das frisch dargestellte Salz durch Ammon rein weifs bleibt, wird das einige Zeit dem Lichte ausgesetzte Salz dadurch schwarz gefärbt. Das zur Analyse verwendete Salz war schon zum Theil zersetzt, wefshalb die erhaltenen Resultate etwas zu hoch ausgefallen sind.

0,9525 Grm. des zwischen Fliefspapier rasch getrockneten Salzes, in Salzsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff gefällt, gaben 0,5076 Grm. HgS.

Im Filtrat, nachdem es stark eingeengt worden, wurde das Ammon als Ammoniumplatinchlorid gefällt und aus dem metallischen Platin 0,4804 Grm. bestimmt.

= 49,60 pC. HgO und 13,24 pC. NH_4O.

	berechnet		erhalten
HgO	108	48,22	49,60
NH_4O	26	11,60	13,24
C_4O_6	72	32,14	—
2 HO	18	8,04	—
	224	100,00.	

Das Salz ist dem Kalidoppelsalz analog zusammengesetzt. Es hat die Formel : $\left.\begin{matrix}HgO\\NH_4O\end{matrix}\right\}C_4O_6 + 2$ aq.

In Weingeist und Aether ist es unlöslich. Durch Wasser wird es zersetzt.

Durch Trocknen bei 100° verlor es 12,5 pC. an Gewicht, zugleich färbte es sich tief schwarz. — In höherer Temperatur verzischt es ruhig, ohne Rückstand.

5. *Oxalsaures Manganoxydul.* — Fügt man zu der Auflösung eines Mangansalzes (z. B. zu Manganchlorür, oder am besten zu schwefelsaurem Manganoxydul) eine Lösung von Oxalsäure, so schlägt sich bald ein krystallinisches, schwach röthliches Pulver von oxalsaurem Manganoxydul nieder. Unter dem Mikroscop lassen sich leicht lange, in einander verfilzte Nadeln erkennen.

Diefs Salz hat im lufttrockenen Zustande die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}MnO\\MnO\end{matrix}\right\} C_4O_6 + 5$ aq., wie auch schon Graham gefunden.

0,8050 Grm. gaben 0,3250 Grm. Mn_3O_4, entsprechend 37,55 pC. MnO. Die Formel verlangt 37,83 pC.

Man kann das oxalsaure Manganoxydul auch leicht in der Weise darstellen, dafs man kohlensaures Manganoxydul, oder Manganoxydoxydul mit Oxalsäure in schwachem Ueberschufs behandelt. Das Salz löst sich in Wasser nur wenig. 1 Theil erfordert 2460 Theile kalten Wassers und 1250 Th. siedenden Wassers zur Lösung. Die Lösung reagirt schwach sauer. Eine Spur von vorhandenem oxalsaurem Kali oder Ammon vermehrt die Löslichkeit aufserordentlich. In Aether und Alkohol ist das oxalsaure Manganoxydul unlöslich.

Ueber das Verhalten des Manganoxalats bei 100° C. sind drei sich geradezu widersprechende Angaben gemacht worden.

Nach Graham entweicht bei 100° kein Wasser.

Nach Hausmann und Löwenthal*) hat das bei 100°

---

*) Diese Annalen LXXXIX, 108.

getrocknete Salz die Formel : $\left.\begin{matrix}MnO\\MnO\end{matrix}\right\} C_4O_6 + 4\ aq.$ Nach v. Liebig*) ist es wasserfrei $= \left.\begin{matrix}MnO\\MnO\end{matrix}\right\} C_4O_6$.

Wir untersuchten zwei Salze, eins aus Manganchlorür und Oxalsäure, und ein anderes aus kohlensaurem Manganoxydul und Oxalsäure dargestellt. Beide wurden bei 100° *andauernd* getrocknet.

1) 0,3575 Grm. gaben 0,1865 Grm. Mn_3O_4 = 48,52 pC. MnO.

2) 0,7986 Grm. gaben 0,4214 Grm. Mn_3O_4 = 49,09 pC. MnO.

Die Resultate stimmen mit der Formel des wasserfreien Salzes, welche 49,72 pC. MnO verlangt. — Die Angabe von Graham und die von Hausmann und Löwenthal scheint uns nicht richtig zu sein. Wahrscheinlich waren jene Salze nur kurze Zeit bei 100° getrocknet; nach *tagelangem* Trocknen entweicht aber erst alles Wasser. In einer Kugelröhre im Kohlensäurestrom erhitzt läfst das wasserfreie Salz beim Glühen einen Rückstand von grünem Manganoxydul, der sich an der Luft rasch oxydirt und bei ganz gelindem Erhitzen schon zu Oxydoxydul verglimmt.

6. *Oxalsaures Manganoxydul-Kali.* — Winkelblech**) stellte diefs Doppelsalz zuerst dar, ohne jedoch eine Analyse desselben auszuführen. — Oxalsaures Manganoxydul wurde in eine concentrirte siedende Lösung von oxalsaurem Kali bis zur Sättigung eingetragen, filtrirt und das Filtrat zur Krystallisation kalt hingestellt. Man erhielt das Doppelsalz in röthlichen Krusten und Drusen, welche zwischen Fliefspapier von anhängender Mutterlauge befreit, die folgende procentische Zusammensetzung ergaben.

*) Diese Annalen XCV, 116.

**) Diese Annalen XIII, 280.

2,9400 Grm. des Salzes wurden im bedeckten Platintiegel längere Zeit geglüht, so dafs die Oxalsäure vollständig zerstört war. Der braune Rückstand wurde mit Wasser behandelt, filtrirt, das erhaltene Manganoxydoxydul auf dem Filter wurde gründlich mit siedendem Wasser ausgewaschen, getrocknet und dem Gewichte nach bestimmt. Im Filtrate wurde die Menge des vorhandenen kohlensauren Kalis mittelst einer Säure von bekanntem Gehalt volumetrisch ermittelt.

Es wurden 0,6634 Grm. Mn_3O_4 erhalten und 14,6 CC. Salzsäure verbraucht, von der 100 CC. = 0,53201 KO entsprachen. 20,90 pC. MnO und 26,42 pC. KO.

	berechnet		erhalten
KO	47,1	27,27	26,42
MnO	35,6	20,61	20,90
C_4O_6	72,0	41,69	—
2 HO	18,0	10,42	—
	172,7	100,00.	

Das Doppelsalz besitzt die Formel : $\left.\begin{matrix}KO\\MnO\end{matrix}\right\}C_4O_6$ + 2 aq.

Bei 100° andauernd getrocknet verliert das Salz alles Wasser.

1,6350 Grm. gaben 0,1635 Grm. Wasser ab = 10,00 pC. Die Formel verlangt 10,42 pC.

7. *Oxalsaures Manganoxydul - Natron.* — Oxalsaures Manganoxydul löst sich in ziemlicher Menge in oxalsaurem Natron beim Erwärmen auf. Es scheiden sich aus dieser Lösung Krystallkrusten ab, die variable Mengen von Mangan enthalten und welche kaum als Doppelsalze angesehen werden können.

Die zuerst erhaltene Krystallisation enthielt 37,05 pC. NaO und 5,22 pC. MnO, welche Zahlen sich nicht in einer Formel ausdrücken lassen.

Die zweite Krystallisation enthielt 32,31 pC. NaO und 11,56 pC. MnO. Diefs entspricht ungefähr der Formel :

$$\left.\begin{matrix}MnO\\NaO\end{matrix}\right\}C_4O_8 + \left.\begin{matrix}NaO\\NaO\end{matrix}\right\}C_4O_8 + 3\ aq.,$$

welche 31,0 pC. NaO und 12,0 pC. MnO verlangt. Da diese Formel jedoch nicht wahrscheinlich ist, so betrachtet man diese Salze wohl nicht als Doppelsalze, sondern besser als oxalsaures Natron, was durch Krystallisiren oxalsaures Manganoxydul eingeschlossen hält.

8. *Oxalsaures Manganoxydul-Ammon.* — Das oxalsaure Manganoxydul bildet mit dem oxalsauren Ammon eine Reihe von Doppelsalzen, welche den Magnesiadoppelsalzen ganz analog sind. — Alle können durch die allgemeine Formel :

$$x \left.\begin{matrix}MnO\\NH_4O\end{matrix}\right\}C_4O_8 + x \left.\begin{matrix}NH_4O\\NH_4O\end{matrix}\right\}C_4O_8 + 8\ aq.$$

ausgedrückt werden. Welche Zahl für x eintritt, hängt lediglich von der Verdünnung und dem relativen Verhältnifs ab, in welchem oxalsaures Manganoxydul und oxalsaures Ammon zusammentreffen.

Winkelblech untersuchte zwei solcher Doppelsalze; er fand dafür jedoch nicht die richtige Formel, indem seine dargestellten Salze sicherlich nicht rein waren, er vielmehr Gemenge von verschiedenen Doppelsalzen in Händen hatte. — Gmelin*) stellt die Winkelblech'schen Formeln schon in Frage.

a. Das dem Kalidoppelsalz entsprechende Ammondoppelsalz von der Formel : $\left.\begin{matrix}NH_4O\\MnO\end{matrix}\right\}C_4O_8 + 2\ aq.$ wird ganz in derselben Weise erhalten. Man trägt in eine siedende gesättigte Lösung von oxalsaurem Ammon so lange oxalsaures Manganoxydul ein, als sich dasselbe noch auflöst, und filtrirt die rosenrothe Lösung noch heifs ab; die sich zuerst ausscheidenden Krystallkrusten stellen das verlangte Doppelsalz dar.

---

*) Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., Bd. IV, S. 849.

Die sich später ausscheidenden Krystalle haben, da die Lösung verdünnter geworden ist, eine andere Zusammensetzung. — Das so erhaltene Doppelsalz bildete mikroscopische quadratische Prismen. Es wurde zwischen Fliefspapier geprefst und dann eine Mangan- und eine Oxalsäurebestimmung damit vorgenommen.

1,1614 Grm. liefsen beim Glühen einen Rückstand von 0,3020 Grm. Mn_3O_4 = 24,18 pC. MnO.

0,2575 Grm. erforderten 26,8 CC. Chamäleonlösung (die Chamäleonlösung, die zu allen Titrirungen benutzt wurde, entsprach in 100 CC. 0,4500 Grm. C_4O_6).

	berechnet		erhalten
MnO	35,6	23,48	24,18
NH_4O	26,0	17,16	—
C_4O_6	72,0	47,49	46,83
2 HO	18,0	11,87	—
	151,6	100,00.	

b. Die Mutterlauge des obigen Salzes wurde von noch ausgeschiedenen Krystallen filtrirt und das Filtrat 24 Stunden in die Kälte hingestellt. Es schieden sich Krystallrinden ab, aus Aggregaten mikroscopischer Prismen bestehend. Zwischen Fliefspapier von anhängender Mutterlauge befreit, ergaben dieselben die folgende procentische Zusammensetzung :

0,6416 Grm. gaben 0,1051 Grm. Mn_3O_4 = 15,24 pC. MnO.

0,2630 Grm. erforderten 27,0 CC. Chamäleonlösung = 46,20 pC. C_4O_6.

Die Formel :

$$2\left.\begin{matrix}MnO\\NH_4O\end{matrix}\right\}C_4O_6 + \left.\begin{matrix}NH_4O\\NH_4O\end{matrix}\right\}C_4O_6 + 8\ aq.$$

verlangt 15,37 pC. MnO und 46,63 pC. C_4O_6.

c. Die Mutterlauge des obigen Salzes mit etwas Wasser versetzt, schied nach tagelangem Stehen warzige Krystallrinden ab.

0,6400 Grm. des Salzes gaben 0,0491 Mn_3O_4 = 7,14 pC. MnO.

0,4000 Grm. erforderten 42,2 CC. Chamäleonlösung = 47,48 pC. C_4O_6.

Die Formel :

$$\left.\begin{matrix} MnO \\ NH_4O \end{matrix}\right\} C_4O_6 + 2 \left.\begin{matrix} NH_4O \\ NH_4O \end{matrix}\right\} C_4O_6 + 8 \text{ aq.}$$

verlangt 7,84 pC. MnO und 47,57 pC. C_4O_6.

d. Aus der Mutterlauge dieses Salzes schieden sich nach langem Stehen nochmals Krystallrinden ab, welche die folgende Zusammensetzung hatten.

1,1545 Grm. gaben 0,0769 Grm. Mn_3O_4 = 6,19 pC. MnO.

0,2800 Grm. brauchten 31,0 CC. Chamäleon = 49,82 pC. C_4O_6.

Die Formel :

$$\left.\begin{matrix} MnO \\ NH_4O \end{matrix}\right\} C_4O_6 + 3 \left.\begin{matrix} NH_4O \\ NH_4O \end{matrix}\right\} C_4O_6 + 8 \text{ aq.}$$

verlangt 6,17 pC. MnO und 49,86 pC. C_4O_6.

Die Ammon-Manganoxydul-Oxalate werden alle durch Behandlung mit Wasser zersetzt, an der Luft verwittern sie ziemlich rasch. Die Farbe derselben ist, je nach dem Gehalt an Manganoxydul, röthlich bis weifs. Die mit höherem Mangangehalt scheiden sich in kleinen Prismen ab, während die mit geringerem Gehalt in Krystallrinden und Warzen und immer erst nach längerem Stehen sich abscheiden.

e. Nach Winkelblech erhält man, wenn die Lösung des oxalsauren Manganoxydul-Ammons mit caustischem Ammon versetzt wird, ein basisches Salz von der Formel :

$$3\,NH_4O + 3\,MnO + 2\,C_4O_6 + 6 \text{ aq.}$$

Gmelin bezweifelt jedoch die Richtigkeit dieser Formel.

Fügt man oxalsaures Manganoxydul zur siedenden Lösung des oxalsauren Ammons bis zur Sättigung, filtrirt und setzt zum Filtrat Ammon, bis die Flüssigkeit danach riecht, so fällt sofort ein weifses bis schwach grünliches

Krystallmehl nieder, was, um es gegen Zersetzung zu bewahren, rasch abfiltrirt und zwischen Fliefspapier geprefst werden mufs, bis es lufttrocken ist.

Diefs Salz besteht aus mikroscopischen klaren Kryställchen, die quadratische Prismen darstellen, welche jedoch meist so abgekürzt erscheinen, dafs sie von Hexaëdern kaum zu unterscheiden sind. — Diefs Salz hat nicht die von Winkelblech gegebene Zusammensetzung. Es besitzt die Formel:

$$\left.\begin{matrix}MnO\\MnO\end{matrix}\right\} C_4O_6 + NH_3 + 6\ aq.,$$

also ganz analog den schon bekannten basischen Nickel- und Kobaltsalzen. Das Auffallende dieser Formeln fällt weg, wenn man sie als:

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}Me\\H_3\end{matrix}\right\}NO\\MnO\end{matrix}\right\} C_4O_6 + 6\ aq.$$ betrachtet. Das Mangansalz wäre dann oxalsaures Monomanganoammmoniumoxyd-Manganoxydul.

0,4820 Grm. gaben 0,1690 Grm. Mn_3O_4, entsprechend 32,62 pC. MnO.

0,4020 Grm. in Salzsäure gelöst, mit Ammon und Schwefelammonium gefällt, im Filtrat die Oxalsäure mit Chlorcalcium gefällt und aus der Menge des kohlensauren Kalks berechnet, gaben 0,1760 Grm. CaO, CO_2 = 31,52 pC. C_4O_6.

0,4830 Grm. mit Kalkhydrat erhitzt, das entweichende Ammoniak in 10 CC. einer titrirten Salzsäure geleitet (10 CC. = 0,1919 NH_3), 16,8 CC. Natronlauge zurücktitrirt (20,9 CC. derselben entsprachen 10 CC. Salzsäure), gaben 7,79 pC. NH_3.

	berechnet		erhalten
2 MnO	71,2	33,24	32,62
C_4O_6	72,0	33,61	31,52
NH_3	17,0	7,93	7,79
6 HO	54,0	25,22	—
	214,2	100,00.	

Mit Wasser in Berührung zersetzt das Salz sich rasch. Es färbt sich braun, indem Sauerstoff absorbirt wird. Bei 100° C. entweichen die 6 Aeq. Wasser, indem sich das Salz gleichfalls schwach braun färbt.

(Fortsetzung in einem der nächsten Hefte.)

Ueber die Verbindungen des Tantals mit Schwefel;

von *H. Rose* *).

Das Schwefeltantal ist nach zwei Methoden bereitet worden. Entweder wurde die Tantalsäure vermittelst Schwefelkohlenstoffs oder das Tantalchlorid vermittelst Schwefelwasserstoffs zersetzt.

Die Verwandlung der Tantalsäure in Schwefeltantal durch die Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs geschieht möglichst vollständig erst bei einer Temperatur, welche der Weifsgluth sich nähert. Das auf diese Weise erhaltene Schwefelmetall ist grauschwarz; reibt man es aber in einem kleinen Mörser von Agat, so wird es stark metallisch glänzend und von sehr deutlich messinggelber Farbe. Es ist ein guter Leiter der Electricität.

Wird dieses Schwefeltantal der Einwirkung des Chlorgases ausgesetzt, so wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht davon angegriffen; beim Erhitzen verwandelt es sich in Tantalchlorid und in Chlorschwefel, welche verflüchtigt werden können, während eine geringe Menge eines schwarzen wolligen Rückstands zurückbleibt, der auch bei stärkerem Erhitzen der Einwirkung des Chlorgases widersteht, und der

---

*) Berl. Acad. Ber. 1856, 599.

wesentlich aus Schwefeltantal von einer grofsen Dichtigkeit besteht. Durch die Analyse vermittelst Chlorgas, so wie auch durch das Rösten des Schwefelmetalls, wodurch sich dasselbe in Tantalsäure verwandelt, ergab sich, dafs das Schwefeltantal nicht der Tantalsäure proportional zusammengesetzt ist, sondern weniger Schwefel enthält. Bei der erhöhten Temperatur, die bei Bereitung des Schwefeltantals angewendet werden mufs, bildet sich wahrscheinlich 2 Ta + 3 S, welches aber beim langsamen Erkalten in einer Atmosphäre von Schwefelkohlendampf noch etwas Schwefel aufnimmt, aber nie so viel, dafs sich die der Tantalsäure entsprechende Schwefelungsstufe erzeugt.

Wird dieses Schwefeltantal in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt, so verliert es etwas Schwefel, behält aber noch die Eigenschaft, im Agatmörser gerieben eine messinggelbe Farbe zu zeigen.

Wenn Tantalsäure vermittelst des Schwefelkohlenstoffs in Schwefeltantal verwandelt worden ist und man oxydirt letzteres durch das Glühen an der Luft wiederum zu Tantalsäure, so erhält man genau die Menge der Tantalsäure wieder, die man zu dem Versuche angewandt hat. Es läfst sich zwar diefs im Voraus vermuthen; wir werden indessen später sehen, dafs das Resultat dieses Versuchs von einer gewissen Wichtigkeit ist.

Wenn Tantalsäure in einer Kugelröhre von Glas in einer Atmosphäre von Schwefelkohlenstoffdampf geglüht wird, so erhält man ein Schwefeltantal von minderer Dichtigkeit, welches auch noch etwas Tantalsäure enthalten kann. Die Dichtigkeit des erhaltenen Schwefelmetalls ist auch noch verschieden, je nachdem man eine Säure angewendet hat, welche aus dem Chlorid erhalten, oder eine, welche aus dem Tantalit durch das Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali bereitet worden ist.

Diese Arten des Schwefeltantals erhalten zwar eben so, wie das in der Weifsgluth dargestellte Schwefelmetall, eine messinggelbe Farbe durch das Reiben im Agatmörser; sie unterscheiden sich aber wesentlich von diesem dadurch, dafs sie durch das Glühen in einem Wasserstoffstrome mehr Schwefel verlieren und dann durch das Reiben im Agatmörser schwarz bleiben und nicht messinggelb werden; besonders aber zeigen sie ein anderes Verhalten gegen Chlorgas. Sie werden von demselben schon bei gewöhnlicher Temperatur stark angegriffen und hinterlassen nach Verflüchtigung des Chlorschwefels und des Tantalchlorids oft nicht unbedeutende Mengen von Tantalsäure.

Ein reines Schwefeltantal von geringerer Dichtigkeit als das aus der Tantalsäure vermittelst Schwefelkohlenstoffdampfs in der Weifsgluth dargestellte erhält man, wenn man Tantalchlorid vermittelst Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Einwirkung in hohem Grade unbedeutend; sie findet vorzüglich erst statt, wenn ein Gemenge von Dämpfen des Chlorids und von Schwefelwasserstoffgas stark geglüht wird; bei minder starker Hitze kann sich das Chlorid im Schwefelwasserstoffgas verflüchtigen, ohne sich stark zu zersetzen. Es bildet sich hierbei keine Spur von Wasser, ein Beweis, dafs das Tantalchlorid, wenn es gut bereitet worden, kein Aci-Chlorid enthält.

Das auf diese Weise erhaltene Schwefeltantal ist von rein schwarzer Farbe, zeigt aber beim Reiben im Agatmörser Metallglanz und eine messinggelbe Farbe; bisweilen erhält man es auch als krystallinische Krusten von messinggelber Farbe, welche dem Schwefelkies nicht ganz unähnlich sind. Es ist ein guter Leiter der Electricität. Vom Chlorgas wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr stark angegriffen und hinterläfst nach Abtreibung des Tantalchlorids und des Chlorschwefels nur eine geringe Menge eines weifsen Rück-

stands von Tantalsäure, die nur dadurch entstanden ist, dafs das Chlorgas schon mit Heftigkeit auf das Schwefelmetall wirkte, als dasselbe zum Theil noch mit atmosphärischer Luft umgeben war.

Bei der Untersuchung zeigte sich, dafs dieses Schwefeltantal wesentlich aus 2 Ta + 3 S bestand, nur mit einer etwas geringeren Menge von Schwefel.

Wird über Tantalsäure während des Glühens Schwefelwasserstoffgas geleitet, so bildet sich nur eine höchst geringe Menge von Schwefeltantal. Die Säure wird dadurch grau. — Wenn man die Dämpfe von Schwefelkohlenstoff über erhitztes Tantalchlorid leitet, so findet keine Zersetzung statt, da bekanntlich sich Kohle nur sehr mittelbar mit Chlor verbindet.

Aus dem Laboratorium in Braunschweig;

von *Fr. Jul. Otto.*

Zur Milchprüfung.

Wie in den meisten gröfseren Städten hat jetzt auch in der Stadt Braunschweig die Polizei ihre Aufmerksamkeit dem Milchverkauf zugewandt und durch energisches Einschreiten der mafslosen Verdünnung der Milch mit Wasser, welche sich eingeschlichen hatte, ein Ziel gesetzt. Zur Prüfung der Milch benutzte sie die von dem Mechanikus Dörffel in Berlin construirte Milchwage, deren sich auch die Polizei in Berlin bedient. Ich wurde nun durch Herzogliche Polizeidirection veranlafst, mich gutachtlich darüber zu äufsern, wie weit das Instrument Zutrauen verdiene und namentlich er-

sucht, festzustellen, bei welcher Anzeige desselben eine Vermischung der Milch mit Wasser mit Bestimmtheit angenommen werden könne. Da die vorhandenen Arbeiten unzureichend waren für diefs Gutachten, so mufste ich selbst eine Reihe von Versuchen beginnen, deren Resultate ich hier veröffentliche, weil sie von allgemeinerem Interesse sein dürften. Die für diese Versuche erforderliche Milch ist mir von dem Herrn Oberamtmann Engelbrecht, auf dem Kreuzkloster vor Braunschweig, und von dem Herrn Kammerherrn v. Veltheim auf Veltheim mit der gröfsten Bereitwilligkeit und wie ich sie wünschte geliefert worden, wofür ich meinen besten Dank auch hier abstatte.

Die Dörffel'sche Milchwage ist ein kleines Aräometer, dessen Scala 20 Grade umfafst. An dem Instrumente, welches mir von Herzoglicher Polizei geliefert ist, beträgt die Länge der Scala 55 Millimeter, also reichlich zwei Zoll. Der Nullpunkt der Scala ist der Wasserpunkt, bei 12½° R.; der zwanzigste Grad entspricht, nach meiner Ermittelung, genau oder doch fast genau einer Saccharometeranzeige von 9½ Grad, also dem specifischen Gewichte 1,0383. Die Grade sind gleich grofs; es ist also der Abstand zwischen beiden Fundamentalpunkten in zwanzig gleiche Theile getheilt. Die Länge eines Grades beträgt 2,75° Millimeter. Das Instrument würde an Brauchbarkeit nicht verloren, in mancher Hinsicht gewonnen haben, wenn als zweiter Fundamentalpunkt die Saccharometeranzeige von 10 Grad gewählt worden wäre, und am rationellsten wäre wohl das Instrument ein kleines, bis zu 10 pC. gehendes und in halbe Grade getheiltes Saccharometer. Jedes andere empfindliche Saccharometer könnte dann als Milchwage dienen.

Es war nun zu ermitteln, welche Verschiedenheit des spec. Gewichts unverfälschte Milch zeigt und wie weit das durchschnittliche spec. Gewicht von den gefundenen Extremen

abweicht. Die Milch wurde dazu grofsen Gütern entnommen, weil sich hier Kühe in allen Perioden nach dem Kalben finden, und es wurde Morgenmilch und Abendmilch untersucht, aus dem Milchtubben, d. h. so wie sie, unverfälscht, zum Verkauf kommt. In Rücksicht darauf, dafs die Milch neumilchender Kühe verschieden ist von der Milch altmilchender Kühe, und dafs daher die Milch bei denjenigen Milchverkäufern, welche nur wenige Kühe oder nur eine Kuh besitzen, verschieden sein mufs je nach der Zahl der vorhandenen neumilchenden oder altmilchenden Kühe, oder je nachdem die eine Kuh neumilchend oder altmilchend ist, wurde die Milch von einer Anzahl neumilchender und von einer gleichen Anzahl altmilchender Kühe der Domäne Kreuzkloster getrennt untersucht.

Zur Ermittelung des spec. Gewichts wandte ich nicht unmittelbar die Dörffel'sche Milchwage an, weil man an dieser schon die halben Grade abschätzen mufs, nicht ablesen kann, sondern ich benutzte dazu ein sehr empfindliches, Zehntelprocente anzeigendes Saccharometer, an welchem noch halbe Zehntelprocente mit einiger Sicherheit geschätzt werden konnten. Die 55 Millimeter lange Scala der Milchwage wurde dadurch gleichsam zu einer Länge von fast 100 Millimeter ausgedehnt. Die Scala des Saccharometers war zwar nicht völlig genau, aber ich habe dieselbe von Procent zu Procent controlirt und corrigirt. Die corrigirten Angaben wurden dann in Grade der Dörffel'schen Milchwage übertragen, nach folgender Tabelle von ausreichender Genauigkeit:

Saccharometer	Milchwage
5,1°	11°
5,6	12
6,1	13
6,6	14
7,1	15
7,6	16
8,1	17
8,6	18.

Ich will hierbei bemerken, dafs eine Differenz von 0,1° am Saccharometer einer Differenz von nur 4 in der vierten Decimaltabelle des specifischen Gewichts entspricht, z. B. 8° Saccharometer = 1,0322; 8,1° Saccharometer = 1,0326 (Balling's Tabelle). Es mufste nun aber ermittelt werden, wie weit man aus dem specifischen Gewicht, also aus den Angaben der Milchwage, Schlüsse ziehen darf auf den Gehalt der Milch, mit welchem Worte ich hier die Gesammtmenge der aufser dem Wasser in der Milch vorhandenen Stoffe, also die Menge des Käsestoffs, des Milchzuckers, der Salze und der Butter zusammen, bezeichnen will. Die Bestandtheile der Milch wirken ja nicht sämmtlich nach einer Richtung hin auf das spec. Gewicht; Käsestoff, Milchzucker und Salze erhöhen das spec. Gewicht, die Butter vermindert dasselbe, so dafs also der Gehalt der Milch bei gleichem spec. Gewicht verschieden sein kann.

Die Bestimmung des Gehalts geschah durch vorsichtiges Eintrocknen der Milch. 20 Grm. derselben wurden in einem Porcellanschälchen abgewogen, anfangs entweder im Wasserbade oder auf einer warmen Stelle verdampft, der Rückstand wurde schliefslich in einem Luftbade ausgetrocknet. Der Zusatz eines pulverigen Körpers befördert und erleichtert bekanntlich das Austrocknen des Rückstandes. Schon Wicke hat gefühlt, dafs Gyps als solcher Körper zweckmäfsig nicht genommen werde, wenn es sich nur um die Gewichtsbestimmung des Gesammtgehalts der Milch handelt; er nahm schwefelsauren Baryt. Ich hatte eben reinen, weifsen, mit Salzsäure ausgewaschenen Sand zur Hand, benutzte defshalb diesen. Wenn man, sobald der Rückstand breiartig geworden, die vorhandenen Häute gehörig zertheilt und mit dem Sande mengt, wozu ein Glasstäbchen dient, so erhält man im Luftbade, bei 85° C., eine krümliche Masse, die nicht die mindeste Färbung zeigt und die, nachdem sie völlig trocken

geworden, sich auch bei 95 bis 100° nicht färbt. Ist die Temperatur des Luftbades vor dem völligen Austrocknen der Masse höher als angegeben, so zeigt sich stets im Schälchen ein gelblicher oder bräunlicher Rand.

In dem Folgenden sind nun die Resultate der Untersuchung der verschiedenen Milchsorten übersichtlich zusammengestellt, und will ich bemerken, dafs die Untersuchung im November und December des vorigen Jahres und Anfang Januar dieses Jahres ausgeführt wurde. Ich habe aufser den Angaben des Saccharometers und den daraus abgeleiteten, bisweilen auch direct gefundenen Angaben der Milchwage, noch die entsprechenden spec. Gewichte beigefügt. Die Kühe auf der Domäne Kreuzkloster wurden mit Kartoffelschlempe und Klee oder Heu, die Kühe auf dem Rittergute Veltheim mit Kartoffelschlempe und Stroh gefüttert:

	Spec. Gew.	Saccharometer	Milchwage	Gehalt in pC.
Kreuzkloster. Morgenmilch	1,0310	7,7	16	12,3
Defsgleichen	1,0322	8,0	17	12,1
Defsgleichen	1,0326	8,1	17	12,2
Kreuzkloster. Abendmilch	1,0330	8,2	17	12,7
Defsgleichen	1,0326	8,1	17	12,5
Defsgleichen	1,0326	8,1	17	12,4
Veltheim. Morgenmilch	1,0322	8,0	17	11,8
Defsgleichen	1,0314	7,8	16,5	11,8
Defsgleichen	1,0322	8,0	17	12,1
Veltheim. Abendmilch	1,0318	7,9	16,5	12,2
Defsgleichen	1,0322	8,0	17	12,2
Lehndorf. Morgenmilch	1,0326	8,1	17	12,2
Aus einer Milchstube in Braunschweig	1,0326	8,1	17	11,3
Kreuzkloster. Morgenmilch von neumilchenden Kühen	1,0334	8,3	17,5	11,5
Defsgleichen	1,0330	8,2	17	11,7
Defsgleichen	1,0326	8,1	17	11,5

	Spec. Gew.	Saccharometer	Milchwage	Gehalt in pC.
Kreuzkloster. Morgenmilch von altmilchenden Kühen	1,0318	7,9	16,5	11,9
Defsgleichen	1,0310	7,7	16,0	11,6
Defsgleichen	1,0310	7,7	16,0	11,5
Abgerahmte Milch	1,0343	8,5	18,0	11,1
Mehr abgerahmt	1,0355	8,8	18,7	—
Abgerahmte Milch	1,0338	8,4	17,7	11,0
Defsgleichen	1,0347	8,6	18,0	10,7
Rahmartige Milch	1,0261	6,5	14	16,8
Milch von Herzogl. Polizei	1,0216	5,4	11,5	7,9
Defsgleichen	1,0228	5,7	12,6	9,1
Defsgleichen	1,0257	6,4	13,5	9,5.

Ein Blick auf diese Zusammenstellung zeigt, dafs gewöhnliche, unverfälschte Milch 17 Grad oder doch nahezu 17 Grad an der Dörffel'schen Milchwage zeigt, entsprechend einer Saccharometeranzeige von 8 bis 8,2 pC. und einem spec. Gewichte von 1,0322 bis 1,0330. Diefs Mittel hat sich auch der Polizei in Berlin ergeben. Nur in einem einzigen Falle stofsen wir auf die Zahl 16, nämlich bei der zuerst untersuchten Milch; ich vermuthe, dafs diese Milch nicht den Milchtubben entnommen ist, sondern dafs der Oeconomieverwalter, der den Zweck der Untersuchung noch nicht kannte, etwas besonders Gutes geschickt hat, vielleicht die letzte Milch aus dem Euter einer Kuh, oder sonst eine rahmreichere Milch. Aus der Zusammenstellung der Resultate der Versuche ersieht man aber auch, welchen hohen Werth die gleichzeitige Bestimmung des spec. Gewichts der Milch und ihres Gehalts hat. Es läfst sich daraus ein sicherer Schlufs ziehen auf das relative Verhältnifs der Bestandtheile der Milch, d. h. des Käsestoffs, Milchzuckers und der Salze auf der einen Seite und der Butter auf der andern Seite, so dafs eine genaue Bestimmung des Buttergehalts für viele Fälle überflüssig wird.

Die Milch altmilchender Kühe hat bei ziemlich gleichem Gehalte mit der Milch neumilchender Kühe stets ein gerin-

geres spec. Gewicht, ein Beweis, dafs sie reicher an Butter. Allgemein zeigt grofser Gehalt bei kleinem spec. Gewichte eine butterreiche Milch; kleiner Gehalt bei grofsem spec. Gewichte eine butterarme Milch an. Kleiner Gehalt bei kleinem spec. Gewichte beweist die Verdünnung der Milch mit Wasser.

Die abgerahmte Milch, 17,7 bis 18,7 Grad zeigend, ergab nur einen Gehalt von 10,7 bis 11,1 pC.; die als rahmartige Milch aufgeführte Milch, welche mir als gewöhnliche Morgenmilch zugesandt war, wahrscheinlich um mich irre zu führen, oder um mich auf die Probe zu stellen, besafs einen Gehalt von 16,8 pC., während sie nur 14 Grad an der Milchwage zeigte. Gewöhnliche Milch zeigt, wie gesagt, 17 Grad bei einem Gehalte von 11,5 bis 12,5 pC.

Die Milch aus einer Milchstube der Stadt Braunschweig, mit 11,3 pC. Gehalt bei 17 Grad Anzeige der Milchwage, war sicher theilweis abgerahmte Milch, wahrscheinlich abgerahmte Abendmilch und nicht abgerahmte Morgenmilch. Solche Milch giebt sich, wie die reine abgerahmte Milch, bei der Untersuchung dadurch zu erkennen, dafs sie während des Eindampfens sauer wird und gewöhnlich gerinnt.

Niemand wird daran zweifeln, dafs die von Herzoglicher Polizei mir zur Untersuchung übersandte Milch mit Wasser verdünnt war und daher mit völligem Rechte confiscirt wurde. Die erste aufgeführte derartige Milch enthielt gewifs ein Dritttheil Wasser.

Auf die Resultate meiner Untersuchungen mich stützend habe ich der Herzoglichen Polizei anheim gegeben, jede Milch, welche nicht wenigstens 14 Grad an der Dörffel'schen Milchwage zeigt, als eine mit Wasser verdünnte Milch zu betrachten, und ich glaube, dafs ich das Minimum weit genug hinabgesetzt habe. Gute Milch wird hiernach von den Verkäufern zwar immer noch mit $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{8}$ Wasser vermischt

werden können, ohne verdammt zu werden, aber dagegen läfst sich eben nichts machen. Auf den Einwand, dafs eine absichtlich rahmreicher als gewöhnlich in den Handel gebrachte und für gewöhnliche Milch verkaufte Milch als eine verdünnte Milch erscheine, antworte ich mit jenem Soldaten, der im Examen gefragt wurde, wie er sich benähme, wenn ihm von seinem Hauptmanne ein Glas Wein vorgesetzt werde: „das kommt nicht vor".

Uebrigens giebt bekanntlich das Aeufsere der Milch einen deutlichen Fingerzeig über ihre Beschaffenheit, und die mit der Prüfung der Milch beauftragten Polizeiofficianten erlangen bald einen bewundernswerth sicheren Blick. Die Milch verliert durch die Verdünnung mit Wasser mehr und mehr ihre Undurchsichtigkeit, ihre milchweifse Farbe, sie wird blau, wie man zu sagen pflegt. Dadurch wird es unmöglich, das spec. Gewicht einer Milch durch Abrahmen zu erhöhen und dann wieder, durch Zusatz von Wasser, bis zu dem spec. Gewichte unabgerahmter Milch zu vermindern. Die Milch wird durch diese Operation so blau, dafs sie Niemand für nicht abgerahmte Milch kauft. Das Aeufsere der als rahmartige Milch aufgeführten Milch liefs sogleich deren Beschaffenheit erkennen; diese Milch war schon sehr dickflüssig und gar nicht mit gewöhnlicher Milch zu verwechseln.

Wendet mir Jemand ein, es sei doch möglich, dafs Milch so verdünnt, dafs sie weniger als 14 Grad zeigt, aus dem Euter einer Kuh kommen könne, dem erwiedere ich, aus vollster Ueberzeugung, solche Milch dürfe noch weniger als absichtlich mit Wasser verdünnte Milch zugelassen werden. Eine Kuh, welche so schlechte Milch liefert, ist entweder krank, oder befindet sich in so schlechtem Ernährungszustande, dafs der Genufs ihrer Milch aus sanitätspolizeilichen Gründen unstatthaft erscheint. Man frage sich, ob man nicht eine normale, mit Wasser verdünnte Milch lieber als eine

anomal dünn aus dem Euter gekommene Milch trinken möchte. Die sogenannte Verfälschung der Milch mit Wasser ist, vom sanitätspolizeilichen Gesichtspunkte betrachtet, eine der unschuldigsten Verfälschungen; die Verdünnung ist eigentlich nur strafbar als Betrug, weil Wasser für Milch verkauft wird. Da das Gesetz die Vernichtung der confiscirten Waare befiehlt, so ist aller Orten, wo man neuerlichst den Milchverkauf polizeilich beaufsichtigt hat, viel Milch weggegossen worden, welche den Kindern der Waisenhäuser und Armenhäuser schöne Milchsuppen hätte geben können. Das Gefühl des Chemikers empört sich gegen solche Vergeudung eines herrlichen Nahrungsmittels.

Ich mufs nochmals auf die oben mitgetheilten Resultate meiner Untersuchung zurückkommen, nämlich selbst einen Umstand hervorheben, der vielleicht schon aufgefallen ist. Die ersten Versuche mit Kreuzklostermilch haben den Gehalt dieser Milch fast um ein Procent höher ergeben, als die später mit Kreuzklostermilch von neumilchenden und altmilchenden Kühen angestellten Versuche. Jene wurden Mitte Novembers, diese Ende Decembers angestellt. Auf die Frage, wodurch diese beträchtliche Verschiedenheit bedingt sein möchte, erwiederte mir der Herr Oberamtmann Engelbrecht, er könne keinen andern Grund dafür auffinden, als den, dafs die Kühe zur ersteren Zeit neben Schlempe Klee, zur späteren Zeit neben Schlempe Heu erhalten hätten. Ein interessantes Beispiel der Wirkung des Futters auf den Gehalt der Milch.

Von neueren Gehaltsbestimmungen der Milch durch Andere mögen nur die folgenden hier erwähnt werden. Administrator Rohde in Eldena fand den Gehalt der Morgenmilch 12,5 pC., der Mittagsmilch 13,2 pC., der Abendmilch 11,7 pC., Durchschnitt 12,4 pC.; bei zweimaligem Melken den Gehalt der Morgenmilch 12,0 pC., der Abendmilch 12,2 pC.,

Durchschnitt 12,1 pC. Diefs stimmt mit meinen Resultaten recht wohl überein. Nicht dasselbe kann man von Struckmann's Bestimmungen sagen (diese Annalen XCVII, 153 u. 154). Struckmann fand den Gehalt der Morgenmilch zu 10,2 pC., der Mittagsmilch zu 11,78 pC.; in einer zweiten Versuchsreihe den Gehalt der Morgenmilch zu 10,03 pC., der Mittagsmilch zu 10,8 pC., der Abendmilch zu 13,4 pC. Auch aus meinen Versuchen ergiebt sich unzweifelhaft, dafs der Gehalt der Abendmilch etwas gröfser ist als der der Morgenmilch; der Unterschied beträgt aber höchstens 0,4 pC., während ihn Struckmann 2,5 pC. fand. Das spec. Gewicht der Milch mit 10 pC. Gehalt giebt Struckmann zu 1,038 an, während die von mir untersuchte völlig ausgerahmte Milch nur das spec. Gewicht 1,0355 besafs. Offenbar liegt hier etwas Aufsergewöhnliches vor.

Spiegelmetall.

Die Untersuchung eines zerbrochenen schönen Metallspiegels des physikalischen Cabinets in Braunschweig ergab 65,15 Kupfer und 32,78 Zinn. Das Metall war also wahrscheinlich aus 2 Theilen Kupfer und 1 Theil Zinn zusammengeschmolzen.

Für die Anfertigung eines neuen Spiegels habe ich einige Versuche über das beste Verhältnifs zwischen Kupfer und Zinn angestellt.

Die (polirt) weifseste Legirung ist die von 31,5 pC. Gehalt an Zinn. Bei erhöhtem Gehalte an Kupfer zeigt die Legirung einen Stich ins Gelbliche, so die Legirung mit 29,5 pC. Zinn. Bei erhöhtem Gehalte an Zinn stellt sich ein Stich ins Bläuliche ein, so bei der Legirung mit 33 pC. Zinn.

Je gröfser der Gehalt an Kupfer, desto mehr sind die Legirungen zum bräunlichgelben Anlaufen geneigt. Die weifseste Legirung (31,5 pC. Zinn) steht in dieser Beziehung der Legirung mit einem bläulichen Stich (33 pC. Zinn) schon auffallend nach, d. h. die letztere läuft weit weniger an. Bei noch gröfserem Gehalte an Zinn findet Anlaufen so gut wie nicht mehr statt, aber die Legirungen werden bröcklich und ganz ungeeignet für den Zweck.

Alle die angeführten Legirungen zeichnen sich übrigens durch aufserordentliche Sprödigkeit aus; ihr Bruch ist äufserst feinkörnig. Sie nehmen sämmtlich eine treffliche Politur an. Die Farbe beurtheilt man am besten, indem man völlig weifses Papier sich darin spiegeln läfst.

Für das Zusammenschmelzen der Metalle von sehr verschiedenem Schmelzpunkte giebt man gewöhnlich die Regel, das schwerer schmelzbare Metall zuerst zu schmelzen und dann das leichter schmelzbare zuzusetzen. Es ist aber besser, umgekehrt zu verfahren. Man schmelze zuerst das leichter schmelzbare Metall und setze nach und nach das schwerer schmelzbare hinzu. Letzteres löst sich in dem ersteren, ungefähr wie sich Gold u. s. w. in Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur lösen. Man hat so den geringsten Abbrand. Bei dem Zusammenschmelzen von Kupfer und Zinn hat sich dieser Weg ohne Frage als der beste erwiesen.

Zur Auffindung der Pikrinsäure.

Das Lagerbier einer Brauerei der Stadt Braunschweig war verdächtigt worden, seine Bitterkeit nicht durch Hopfen, sondern durch Pikrinsäure erhalten zu haben, die bekanntlich von Dumoulin als Surrogat für Hopfen empfohlen worden

ist. Diefs gab Veranlassung zu einer Reihe von Versuchen über die Auffindung der Pikrinsäure, deren Resultate ich in Dingler's polyt. Journal ausführlicher mitgetheilt habe. Was specieller für den Chemiker interessant sein dürfte, mag hier eine Stelle finden.

Zwei Eigenschaften der Pikrinsäure sind besonders bemerkenswerth : die aufserordentliche färbende Kraft und die starke Bitterkeit.

Eine wässerige Lösung, welche ein Milliontel der Säure enthält, also ein Milligramm im Liter, ein Quentchen in ungefähr 8000 Pfund Wasser, hat noch eine, in einer Literflasche deutlich erkennbare gelbe Farbe. Eine so verdünnte Lösung schmeckt nicht bitter, den bitteren Geschmack zeigt deutlich erst eine Lösung, welche fünf Milliontel, also $^1/_{200,000}$ der Säure enthält.

Die Pikrinsäure färbt bekanntlich Wolle leicht, schön und dauerhaft gelb. Legt man in die Lösung, welche ein Milliontel der Säure enthält, ein ein Pariser Zoll langes Stück reinen, weifsen Wollengarns (Vicognegarn), so wird diefs selbst in 24 Stunden nicht gefärbt. Es färbt sich aber sehr bald gelb, wenn man der Lösung einige Tropfen einer stärkeren Säure zusetzt, z. B. verdünnte Schwefelsäure.

Weifses Wollengarn ist nun auch das einfache und sichere Mittel zur Erkennung der Pikrinsäure im Biere, wie es Vohl schon angegeben hat. Man bringt das Wollengarn in das Bier, benetzt es gehörig mit dem Biere und läfst es 24 Stunden darin liegen. Dann nimmt man es heraus, spült es mit reinem Wasser, auch wohl mit etwas Spiritus ab und drückt es zwischen Fliefspapier tüchtig aus. Der wollene Faden erscheint rein gelb gefärbt, wenn das Bier Pikrinsäure enthielt; $^1/_{400,000}$ der Säure läfst sich auf diese Weise mit aller Sicherheit im Biere auffinden. Schwefelsäure braucht dem Biere nicht zugesetzt zu werden; es reagirt an sich

sauer genug, um die Färbung zu bewirken. Ich wurde eben durch den Umstand, dafs eine sehr verdünnte Auflösung der Pikrinsäure in Bier die Wolle färbte, während eine gleich starke Auflösung der Säure in Wasser die Wolle nicht färbte, auf den Zusatz von Schwefelsäure zum Wasser geführt.

In reinem Biere nimmt das Wollengarn einen bräunlichgrauen Schein an. Diese schwache Färbung ist ganz verschieden von der durch Pikrinsäure erzeugten Färbung und diese letztere ist stets völlig rein gelb.

Ich kann nicht empfehlen, das Wollengarn in dem Biere zu erwärmen; die Färbung, welche reines Bier hervorbringt, wird dann auffallender. Eben so wenig hat es Nutzen, das gefärbte Wollengarn in eine Lösung von Zinnchlorür und dann in verdünnte Natronlauge zu legen, um die Entstehung der rothen, sogenannten Hämatinsalpetersäure zu veranlassen. Die geringe unbestimmte Färbung, welche das Garn in reinem Biere erhält, wird in Zinnchlorür rein gelb. Erwärmt man Wolle, die durch Pikrinsäure nicht zu schwach gefärbt ist, mit Kalkwasser und giebt man dann einen Tropfen Zinnchlorürlösung hinzu, so kann man einen röthlichen Niederschlag entstehen sehen.

Das verdächtigte Bier erwies sich völlig frei von Pikrinsäure.

Zur Prüfung des Essigs auf den Säuregehalt.

Die Herren Nicholson und Price haben das Verfahren, den Säuregehalt des Essigs durch Neutralisiren mit kohlensauren oder ätzenden Alkalien zu bestimmen, in Verruf gebracht. Sie geben an, dafs sehr ungenaue Resultate erhalten würden, weil das essigsaure Alkali alkalisch reagire. Man

müsse mit kohlensaurem Kalk oder Baryt prüfen, oder mittelst des Kohlensäureapparats von Fresenius und Will. Sie basiren diese Angaben auf Versuche, deren Resultate in dem Folgenden übersichtlich zusammengestellt sind. Die Zahlen zeigen die Procente Essigsäurehydrat an, welche nach den verschiedenen Prüfungsmethoden in der concentrirten oder verdünnten Essigsäure gefunden wurden.

Kohlens. Natron	Kohlens. Kalk	Kohlens. Baryt	Fresenius u. Will
87,9	99,6	99,4	99,3
45,3	52,8	52,3	52,0
22,1	25,5	25,7	25,3.

Wie verschieden sind die Zahlen der ersten Reihe von den entsprechenden Zahlen der anderen Reihen, bei denen sich die gröfste Uebereinstimmung zeigt!

Die Versuche von Nicholson und Price kamen mir, da ich eben mit der Bearbeitung einer neuen Ausgabe meines Lehrbuchs der Essigfabrikation beschäftigt war, höchst ungelegen. Ich mufste das früher allgemein übliche Verfahren der Prüfung des Essigs auf den Säuregehalt, ich mufste mein Acetometer verdammen, bei welchem eine verdünnte Ammoniakflüssigkeit als acetometrische Flüssigkeit benutzt wird. Nicht sowohl um die Richtigkeit der fraglichen Versuche zu controliren, welche mir unzweifelhaft schien, sondern vielmehr um zu sehen, ob nicht der Fehler bei einer so verdünnten Essigsäure, wie die Essige sind, so klein sei, dafs er unberücksichtigt bleiben könne, oder ob er nicht vielleicht eine constante Gröfse sei, stellte ich einige Versuche an. Die Versuche führten zu Resultaten, welche von denen der Herren Nicholson und Price sehr abweichen. Ich will sie in dem Folgenden mittheilen. Die Zahlen bedeuten Procente wasserfreier Essigsäure in dem untersuchten Essig.

Acetometer	Kohlens. Natron	Kohlens. Baryt
6,3	6,5	6,2 *)
9,1	9,2	9,0.

*) In zwei völlig übereinstimmenden Versuchen.

Die acetometrische Ammoniakflüssigkeit war mit der gröfsten Genauigkeit angefertigt worden.

Zur Prüfung mit kohlensaurem Natron wurde eine titrirte Lösung des wasserfreien Salzes, 104 Grm. im Liter, angewandt und eine Mohr'sche Burette benutzt. 5 CC. dieser Lösung zeigen in 50 Grm. Essig 1 pC. wasserfreie Essigsäure an. Der Neutralisationspunkt wurde in dem heifsen Essig durch hellblaues Lackmuspapier ermittelt.

Für die Prüfung mit kohlensaurem Baryt wurde eine gewogene Menge desselben in eine gewogene Menge Essig (10 oder 50 Grm.) gegeben und damit so lange, zuletzt bei erhöhter Temperatur digerirt, bis die entstandene Lösung alkalisch reagirte. Es war dazu lange Zeit erforderlich. Der ungelöste kohlensaure Baryt wurde auf einem Filter gesammelt, sorgfältig ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. 98,5 kohlensaurer Baryt (1 Aeq.) entsprachen 51 Essigsäure (1 Aeq.).

Es konnte gegen diese Versuche der Einwand gemacht werden, dafs ich möglicherweise die Digestion des Essigs mit dem kohlensauren Baryt nicht lange genug fortgesetzt habe, denn es giebt keinen anderen Anhaltspunkt für die Beendigung der Digestion, als die Reaction. Ich stellte defshalb noch die folgenden Versuche an, welche jeden Zweifel beseitigen dürften und welche leicht in einigen Minuten wiederholt werden können.

Es wurden 27 Grm. krystallisirtes essigsaures Natron zu 100 Grm. Lösung gelöst. Diese Lösung enthält 10 Grm., also 10 pC. Essigsäure. Sie reagirt auf geröthetes Lackmuspapier alkalisch. Sie wurde durch 2 Cubikcentimeter Essig von 4,5 pC. Säuregehalt völlig neutral und 1 Cubikcentimeter mehr des Essigs machte, dafs sie auf blaues Lackmuspapier entschieden sauer reagirte. In 2 CC. Essig von 4,5 pC. ist

noch nicht völlig 0,1 Grm. Essigsäure enthalten; der Fehler, welcher also bei Ermittelung des Säuregehalts eines 10procentigen Essigs durch kohlensaures Natron oder Natron aus der alkalischen Reaction des essigsauren Natrons resultirt, kann höchstens $\frac{1}{10}$ pC. betragen und ist sicher stets kleiner, da man ja meistens ein wenig zu viel Natron zugiebt.

Eine heifs bereitete und heifse Lösung, welche 50 pC. essigsaures Natron enthielt, entsprechend 18,7 pC. Essigsäure, wurde durch 2 CC. Essig von 9 pC. neutral, durch 1 CC. Essig mehr deutlich sauer.

Das bisher übliche Verfahren zur Bestimmung des Säuregehalts des Essigs mittelst kohlensaurer oder ätzender Alkalien kann daher beibehalten werden; es giebt hinlänglich genaue Resultate; die alkalische Reaction der essigsauren Alkalien beeinträchtigt die Genauigkeit nicht in beachtenswerthem Grade.

Als ich vor einer langen Reihe von Jahren das Acetometer construirte, welchem man meinen Namen gegeben hat, und durch welches der Säuregehalt eines Essigs sehr bequem und schnell, auch völlig genau ermittelt wird, wenn die acetometrische Flüssigkeit richtig bereitet ist, mufste ich Versuche über den Ammoniakgehalt der Ammoniakflüssigkeit bei deren verschiedenen specifischen Gewichten anstellen und eine Tabelle darüber entwerfen. Neuerlichst hat Carius den Ammoniakgehalt der Ammoniakflüssigkeit auf ganz andere Weise ermittelt (diese Annalen XCIX, 129 ff.). Wie die nachstehende Vergleichung zeigt, stimmt meine Tabelle so sehr mit der von Carius berechneten überein, dafs sie völliges Zutrauen verdient für die Benutzung zur Anfertigung der acetometrischen Flüssigkeit.

Ammoniakgehalt der Ammoniakflüssigkeit	Specifisches Gewicht Carius	Otto
12 pC.	0,9520	0,9517
11 »	0,9556	0,9555
10 »	0,9593	0,9593
9 »	0,9631	0,9631
8 »	0,9670	0,9669
7 »	0,9709	0,9707
6 »	0,9749	0,9745
5 »	0,9790	0,9783.

Ueber eine neue Reihe organischer schwefelhaltiger Säuren;

von *J. T. Hobson* *).

(Gelesen vor der Chemical Society zu London am 3. November 1856.)

Die Untersuchungen Frankland's **) haben dargethan, dafs es eine Klasse von Verbindungen giebt, welche Metalle mit Alkoholradicalen verbunden enthalten, und die er als organische metallhaltige Verbindungen bezeichnete. Eine der eigenthümlichen Characterzüge dieser Verbindungen besteht darin, dafs sie bezüglich des atomistischen Zusammensetzungsverhältnisses grofse Analogie mit den unorganischen Verbindungen des in ihnen enthaltenen Metalls zeigen, welche letzteren unorganischen Verbindungen man als die Typen betrachten kann, von denen sich jene organischen als Derivate ableiten lassen. So giebt das Antimon, das mit Wasserstoff den Antimonwasserstoff SbH_3 und mit Sauerstoff das Antimon-

*) Dissertation für die *Dalton Scholarship* am *Owen's College* zu Manchester.

**) Diese Annalen LXXXV, 329.

oxyd SbO_3 bildet, mit Aethyl das Stibäthyl $Sb(C_4H_5)_3$; und das Arsen, welches mit Wasserstoff und mit Schwefel die unorganischen Verbindungen Arsenwasserstoff AsH_3 und Zweifach-Schwefelarsen AsS_2 bildet, giebt mit Methyl das Kakodyl $As(C_2H_3)_2$ und mit Aethyl die entsprechende Verbindung $As(C_4H_5)_2$. Das Kakodyl vereinigt sich weiter mit Sauerstoff zu Kakodyloxyd $As\left\{\begin{matrix}(C_2H_3)_2\\ O\end{matrix}\right.$, welches der arsenigen Säure AsO_3 entspricht, und zu Kakodylsäure $As\left\{\begin{matrix}(C_2H_3)_2\\ O_3\end{matrix}\right.$, welches der Arsensäure AsO_5 entspricht. Aus den neueren Untersuchungen Wöhler's, Hofmann's und Cahours' geht hervor, dafs diese Eigenthümlichkeit in dem Verhalten nicht auf die Verbindungen der Metalle mit den Alkoholradicalen ausschliefslich beschränkt ist, sondern dafs auch die Metalloïde Selen und Phosphor mit diesen Radicalen Verbindungen bilden, welche bezüglich des atomistischen Zusammensetzungsverhältnisses sich auf unorganische Verbindungen jener Metalle als Typen beziehen lassen und meistens auch die Eigenschaft haben, sich mit Sauerstoff zu verbinden. So bildet das Selenäthyl mit Sauerstoff das Selenäthyloxyd $Se\left\{\begin{matrix}(C_4H_5)\\ O\end{matrix}\right.$, welches der selenigen Säure SeO_2 entspricht, und Phosphor bildet mit Aethyl das Phosphoräthyl $P(C_4H_5)_3$, welches der phosphorigen Säure PO_3 entspricht. Die Betrachtung der durchgreifenden Analogie zwischen Schwefel und Selen veranlafste mich, zu untersuchen, ob nicht auch denen des Selens analoge organische Verbindungen existiren, welche sich von Sauerstoffverbindungen des Schwefels als Typen ableiten, und ob nicht das Schwefeläthyl selbst, ähnlich wie das Selenäthyl, sich mit Sauerstoff zu Verbindungen von dem Thionsäure-Typus vereinigen lasse.

Um Schwefeläthyl darzustellen versuchte ich mehrere der gewöhnlich für diesen Zweck angegebenen Verfahrungsweisen,

fand aber, dafs die meisten nur eine sehr geringe Ausbeute geben. Durch Einleiten von Chloräthyl in eine alkoholische Lösung von Einfach-Schwefelkalium erhielt ich nur Spuren von jener Verbindung, und bei der Destillation von trockenem Einfach-Schwefelkalium mit ätherschwefelsaurem Kali ergab sich kaum ein besseres Resultat. Das folgende Verfahren lieferte hingegen das Schwefeläthyl in befriedigender Menge. Eine alkoholische Lösung von Einfach-Schwefelkalium wurde dargestellt durch Sättigen einer abgewogenen Menge von Aetzkali in alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff und Zusatz einer, der zuerst angewendeten gleichen Menge Aetzkali. Diese alkoholische Lösung von Einfach-Schwefelkalium wurde mit einer äquivalenten Menge ätherschwefelsauren Kali's destillirt, und so eine reichliche Ausbeute von Schwefeläthyl erhalten. Letzteres wurde mit verdünnter Salpetersäure behandelt, und bei gelinder Erwärmung verschwand es unter gleichzeitiger Entwickelung salpetriger Dämpfe. Nach beendigter Einwirkung wurde die Flüssigkeit, welche überschüssige Salpetersäure enthielt, um möglichst viel von der letzteren Säure zu verjagen, während einiger Zeit im Wasserbade erwärmt, dann mit kohlensaurem Baryt gesättigt und zur Trockne eingedampft. Der eingetrocknete Rückstand wurde mit Alkohol behandelt und die Lösung von dem salpetersauren Baryt abfiltrirt. Das Filtrat hinterliefs nach längerem Verweilen auf dem Wasserbad eine kleine Menge einer dicken syrupartigen Flüssigkeit, welche Schwefel, Aethyl und Baryt enthielt, aber keine Neigung zum Krystallisiren zeigte und nicht in einem für die Analyse geeigneten Zustande erhalten werden konnte. Doch ging aus diesem Versuche hervor, dafs sich eine Säure gebildet hatte, welche wahrscheinlich Schwefel, Aethyl und Sauerstoff enthielt; aber da ich fand, dafs diese Säure aus Schwefeläthyl nur in so geringer Menge erhalten wird, so gab ich dieses Verfahren, sie darzustellen, auf.

Die neuen Untersuchungen Frankland's *) über die Substitution von Sauerstoff durch ein Alkoholradical bei Anwendung von Stickoxyd liefsen mich hoffen, dafs eine entsprechende Reaction zwischen einer Sauerstoffverbindung des Schwefels und einer Verbindung von Zink mit einem Alkoholradical die gewünschte Substitution ergeben werde. Aus naheliegenden Gründen wählte ich, um diese Reaction einzuleiten, schweflige Säure und Zinkäthyl, und ein vorläufiger Versuch ergab, dafs diese beiden Körper heftig auf einander einwirken und dafs dabei eine weifse krystallinische Masse entsteht, welche das Zinksalz einer organischen schwefelhaltigen Säure ist. In gröfserem Mafsstab wurde nun folgendes Verfahren in Ausführung gebracht. Eine gewisse Menge Zinkäthyl, das nach der von Frankland empfohlenen Bereitungsweise **) dargestellt war, wurde in einen Kolben gebracht und schweflige Säure zutreten gelassen, die aus Kupferspähnen und Schwefelsäure entwickelt und mittelst Durchleiten durch eine mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Woulfe'sche Flasche getrocknet war. Das schwefligsaure Gas wurde durch das Zinkäthyl rasch absorbirt, und so viel Wärme wurde hierbei frei, dafs der Kolben während der ganzen Dauer der Absorption sorgfältig abgekühlt werden mufste. In kurzer Zeit bildete sich in dem Zinkäthyl ein weifser krystallinischer Niederschlag und allmälig wurde der ganze Inhalt des Kolbens zu einer Masse kleiner Krystalle, welche noch etwas von dem Zinkäthyl vor der Berührung mit der schwefligen Säure schützte, so dafs sie, wenn die Einwirkung des Gases nicht sehr lange Zeit fortgesetzt wurde, noch durch einen Rückhalt an Zinkäthyl mit Wasser aufbrauste. Die gereinigte und erst aus Alkohol, dann aus

*) Diese Annalen XCIX, 342.

**) Diese Annalen XCV, 28.

Wasser umkrystallisirte Masse ergab bei der Analyse die folgenden Resultate :

I. 6,02 Grains gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd, wobei ein Rohr mit Bleihyperoxyd zwischen das Chlorcalciumrohr und den Kaliapparat eingeschaltet war, 3,20 Kohlensäure und 1,91 Wasser.

II. 6,28 Grains gaben bei gleichem Verfahren 3,35 Kohlensäure und 2,16 Wasser.

III. 6,155 Grains gaben 3,25 Kohlensäure und 2,065 Wasser.

IV. 12,30 Grains gaben nach dem Auflösen in Wasser und Fällen mit kohlensaurem Natron bei Siedehitze einen Niederschlag von basisch-kohlensaurem Zinkoxyd, welcher nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen 2,995 Zinkoxyd hinterliefs.

V. 5,96 Grains gaben nach vorsichtigem Erhitzen, Behandeln des Rückstands mit Salpetersäure und nachherigem starkem Glühen bei Luftzutritt 1,46 Zinkoxyd.

VI. 3,80 Grains gaben nach dem Glühen mit einem Gemenge von chlorsaurem Kali und kohlensaurer Magnesia, Auflösen der Masse in Salzsäure und Fällen mit Chlorbaryum 7,82 schwefelsauren Baryt.

VII. 3,14 Grains gaben bei gleicher Behandlung 6,67 schwefelsauren Baryt.

Wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht, entsprechen diese Resultate der Formel ZnO, $S_2\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\O_5\end{matrix}\right\}HO$:

	berechnet		gefunden							
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	Mittel
C_4	24	14,41	14,49	14,54	14,40	—	—	—	—	14,48
H_6	6	3,60	3,52	3,82	3,72	—	—	—	—	3,69
Zn	32,5	19,52	—	—	—	19,53	19,62	—	—	19,57
S_2	48	28,82	—	—	—	—	—	28,23	29,15	28,69
O_7	56	33,65	—	—	—	—	—	—	—	33,57
	166,5	100,00								100,00.

Diese Verbindung ist also das Zinksalz einer neuen Säure, welche man als durch Substitution von 1 Atom Aethyl an die Stelle von 1 Atom Sauerstoff in 3 Atomen schwefliger Säure gebildet ansehen kann. Ich schlage vor, diese Säure *Aethylotrithionsäure* zu nennen.

Das *äthylotrithionsaure Zink* bildet kleine nadelförmige Krystalle, welche farblos sind und einen eigenthümlichen Geruch haben. Es ist in kaltem Alkohol fast unlöslich, in siedendem Alkohol ziemlich löslich; in kaltem und in warmem Wasser löst es sich nur wenig, und eben so in Aether; bei dem Verdunsten der wässerigen Lösung scheidet sich dieses Salz als ein Häutchen auf der Oberfläche der Flüssigkeit aus. Es enthält 1 Atom Krystallwasser, welches es noch bei 100° zurückhält.

Das rohe Product, welches durch Einwirkung von Zinkäthyl auf schweflige Säure erhalten wird, hat indessen keineswegs eine so einfache Constitution wie das oben beschriebene Salz, indem in jenem Product die Gegenwart eines Ueberschusses an Zinkoxyd, welcher durch die Einwirkung von Wasser auf das in der Masse noch unzersetzt enthaltene Zinkäthyl hervorgebracht war, ein basisches Salz sich bilden liefs. Dieses Salz ergab bei der Analyse folgende Resultate :

I. 5,42 Grains gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 2,47 Kohlensäure und 1,76 Wasser.

II. 10,5 Grains gaben nach dem Auflösen in siedendem Wasser, Fällen mit kohlensaurem Natron, Auswaschen, Trocknen und Glühen des Niederschlags 3,305 Zinkoxyd.

III. 4,63 Grains gaben nach dem Glühen mit einem Gemenge von Magnesia und chlorsaurem Kali, Auflösen der Masse in Salzsäure und Fällen der Lösung mit Chlorbaryum 8,37 schwefelsauren Baryt.

Folgende Zusammenstellung zeigt, dafs diese Resultate mit der Formel :

$$2\ (ZnO,\ S_3\begin{Bmatrix}C_4H_5\\O_5\end{Bmatrix}HO) + ZnO,\ HO$$

übereinstimmen :

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_8	48	12,55	12,43	—	—
H_{13}	13	3,39	3,61	—	—
Zn_3	97,5	25,49	—	25,25	—
S_6	96	25,09	—	—	24,80
O_{16}	128	33,48	—	—	—
	382,5	100,00.			

Aethylotrithionsaurer Baryt $BaO,\ S_3\begin{Bmatrix}C_4H_5\\O_5\end{Bmatrix} + HO$. — Dieses Salz wird dargestellt, indem man zu einer siedenden Lösung des Zinksalzes einen Ueberschufs von Aetzbaryt setzt, und dann Kohlensäure durch die Flüssigkeit leitet, bis der Ueberschufs des Baryts ausgefällt ist. Das Barytsalz scheidet sich aus seiner concentrirten wässerigen Lösung bei dem Abkühlen derselben in Form eines auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmenden Krystallhäutchens ab. Es ist farblos und geruchlos und verträgt eine Temperatur von 170° C. ohne zersetzt zu werden; es enthält 1 Atom Krystallwasser, welches bei 100° weggeht. Der äthylotrithionsaure Baryt gab, während einiger Zeit über Schwefelsäure im leeren Raume getrocknet, folgende Resultate :

I. 7,52 Grains gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd und Kupferoxyd 3,34 Kohlensäure und 2,05 Wasser.

II. 4,235 Grains gaben nach dem Auflösen in Wasser und Fällen mit verdünnter Schwefelsäure 2,4 schwefelsauren Baryt.

III. 6,35 Grains gaben nach dem Glühen mit einem Gemenge von chlorsaurem Kali und Magnesia und Lösen der Masse in Salzsäure 10,835 schwefelsauren Baryt.

Die Resultate stimmen sehr nahe mit den von der obigen Formel geforderten Zahlen überein :

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_4	24	11,84	12,11	—	—
H_6	6	2,96	3,03	—	—
Ba	68,6	33,86	—	33,33	—
S_3	48	23,68	—	—	23,41
O_7	56	27,66	—	—	—
	202,6	100,00.			

Aethylotrithionsäure HO, $S_3\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\O_5\end{matrix}\right.$. — Zur Darstellung der freien Aethylotrithionsäure wurde eine gewisse Menge des Zinksalzes mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Das Thermometer zeigte während der Destillation constant 140° C., und in die Vorlage ging eine Flüssigkeit über, welches Lackmus stark röthete, aber die Säure nur in sehr verdünntem Zustande enthielt. Um dieselbe concentrirter zu erhalten, wurde das Zinksalz mit stärkerer Schwefelsäure destillirt, aber unter diesen Umständen wird die Aethylotrithionsäure vollständig zersetzt; der Inhalt der Retorte wird verkohlt und schweflige Säure entwickelt sich in reichlicher Menge, während eine ölige lauchartig riechende Flüssigkeit übergeht. Da sich die Säure auf diese Art nicht darstellen liefs, so fällte ich aus dem Barytsalz die Basis mittelst verdünnter Schwefelsäure genau aus, filtrirte die Flüssigkeit von dem schwefelsauren Baryt ab, und erhielt auf diese Art eine mäfsig concentrirte wässerige Lösung der freien Säure. Ein Theil dieser Lösung wurde während längerer Zeit auf dem Wasserbade gelassen, aber die Säure konnte auf diese Weise

nicht als Monohydrat erhalten werden, sondern enthielt auch nach längerer Einwirkung der Wärme noch 5 Aeq. Wasser. Um zu entscheiden, ob die in dieser Flüssigkeit enthaltene Säure noch unveränderte Aethylotrithionsäure sei, wurde durch Auflösen von kohlensaurem Baryt in derselben das Barytsalz dargestellt; das auskrystallisirte Salz gab nach dem Trocknen bei 100° folgende Resultate, welche mit den von der Formel des wasserfreien äthylotrithionsauren Baryts geforderten Zahlen übereinstimmen.

I. 8,54 Grains gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 3,79 Kohlensäure und 1,825 Wasser.

II. 4,47 Grains gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 1,975 Kohlensäure und 1,00 Wasser.

III. 9,30 Grains gaben in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt 5,44 schwefelsauren Baryt.

IV. 4,43 Grains gaben nach dem Glühen mit einem Gemenge von chlorsaurem Kali und kohlensaurer Magnesia, Auflösen der Masse in Salzsäure und Fällen mit Chlorbaryum 7,82 schwefelsauren Baryt.

	berechnet		gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	Mittel
C_4	24	12,39	12,10	12,05	—	—	12,08
H_5	5	2,58	2,37	2,48	—	—	2,43
Ba	68,6	35,43	—	—	34,41	—	34,41
S_3	48	24,79	—	—	—	24,22	24,22
O_6	48	24,81	—	—	—	—	26,86
	193,6	100,00					100,00.

In möglichst concentrirter Lösung ist die Aethylotrithionsäure eine ölige Flüssigkeit von angenehmem aber stark saurem Geschmack; sie ist mit Wasser und mit Alkohol mischbar.

Aethylotrithionsaures Silber $AgO, S_3\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\O_5\end{matrix}\right.$. — Dieses Salz wurde erhalten durch Auflösen von kohlensaurem Silber in der freien Säure, die in der oben angegebenen Weise dar-

gestellt war. Es ist ein weifser krystallinischer Körper; es wird weder bei dem Abdampfen im Wasserbad noch durch die Einwirkung des Lichtes auch nur im Geringsten zersetzt. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, und zieht an der Luft rasch Feuchtigkeit an und zerfliefst. Es läfst sich ohne Zersetzung bis zu 100° C. erhitzen, aber wenn die Temperatur erheblich über diesen Punkt gesteigert wird, zersetzt es sich. Das Salz gab nach dem Trocknen über Schwefelsäure im luftleeren Raume folgende Resultate:

I. 9,42 Grains gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 3,52 Kohlensäure und 1,882 Wasser.

II. 8,30 Grains gaben bei derselben Behandlung 3,15 Kohlensäure und 1,66 Wasser.

III. 10,75 Grains gaben 4,005 Kohlensäure und 2,17 Wasser.

IV. 3,60 Grains gaben vorsichtig geglüht und einem Luftstrom ausgesetzt 1,665 Silber.

V. 5,92 Grains gaben bei gleicher Behandlung 2,73 Silber.

VI. 11,40 Grains gaben in Wasser gelöst und mit Salzsäure gefällt 6,995 Chlorsilber.

VII. 5,27 Grains gaben nach dem Glühen mit einem Gemenge von chlorsaurem Kali und kohlensaurer Magnesia, Lösen der Masse in Salzsäure und Fällen mit Chlorbaryum 7,87 schwefelsauren Baryt.

Diese Resultate stimmen mit den von der oben angegebenen Formel geforderten Zahlen überein:

	berechnet		gefunden							
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	Mittel
C_4	24	10,30	10,20	10,35	10,16	—	—	—	—	10,24
H_5	5	2,15	2,22	2,22	2,24	—	—	—	—	2,23
Ag	108	46,35	—	—	—	46,25	46,11	46,18	—	46,18
S_2	48	20,60	—	—	—	—	—	—	20,49	20,49
O_6	48	20,60	—	—	—	—	—	—	—	20,86
	233	100,00								100,00.

Aethylotrithionsaures Kupfer CuO, $S_3\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\O_5\end{matrix}\right.$. — Dieses Salz kann entweder aus dem Barytsalz durch Zersetzung nach doppelter Wahlverwandtschaft oder durch Auflösen von kohlensaurem Kupfer in der freien Säure dargestellt werden. Es krystallisirt aus seiner wässerigen Lösung in Form grünlich-blauer geruchloser Nadeln. Es löst sich in Alkohol; es zieht Feuchtigkeit aus der Luft an. Nach dem Trocknen bei 100° ergab es folgende Resultate:

I. 6,55 Grains gaben mit Kupferoxyd verbrannt 3,64 Kohlensäure und 1,96 Wasser.

II. 5,85 Grains gaben 3,26 Kohlensäure und 1,725 Wasser.

III. 4,27 Grains gaben vorsichtig geglüht und einem Luftstrom ausgesetzt 1,08 Kupferoxyd.

IV. 3,21 Grains gaben nach dem Glühen mit einem Gemenge von chlorsaurem Kali und kohlensaurer Magnesia, Lösen der Masse in Salzsäure und Fällen mit Chlorbaryum 7,065 schwefelsauren Baryt.

Diese Resultate führen zu der oben angegebenen Formel:

	berechnet		gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	Mittel
C_4	24	15,33	15,15	15,20	—	—	15,18
H_5	5	3,19	3,32	3,27	—	—	3,29
Cu	31,6	20,18	—	—	20,18	—	20,18
S_3	48	30,65	—	—	—	30,20	30,20
O_6	48	30,65	—	—	—	—	31,15
	156,6	100,00					100,00.

Aethylotrithionsaures Aethyl C_4H_5O, $S_3\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\O_5\end{matrix}\right.$. — Diese Aetherart wurde erhalten durch Destillation eines Gemenges von krystallisirtem äthylotrithionsaurem Baryt und ätherschwefelsaurem Kali in einem Oelbad. Der übergehende Aether wurde mit Wasser gewaschen, durch Zusammenstellen mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt; er war jetzt eine gelbe ölige Flüssigkeit, etwas schwerer als Wasser und von

unangenehmem Geruch. Er ist unlöslich in Wasser, aber mit Alkohol nach allen Verhältnissen mischbar. Ich erhielt ihn leider nicht in hinlänglicher Menge, um sein spec. Gewicht und seinen Siedepunkt bestimmen zu können. Die bei der Analyse von ihm gelieferten Resultate stehen mit der obigen Formel in Uebereinstimmung.

I. 3,72 Grains gaben mit Kupferoxyd verbrannt 4,22 Kohlensäure und 2,21 Wasser.

II. 2,43 Grains gaben nach dem Verbrennen mit einem Gemenge von chlorsaurem Kali und kohlensaurer Magnesia, Lösen der Masse in Salzsäure und Fällen mit Chlorbaryum 5,50 schwefelsauren Baryt.

	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
C_8	48	31,17	30,93	—
H_{10}	10	6,49	6,60	—
S_8	48	31,17	—	31,05
O_6	48	31,17	—	—
	154	100,00.		

Aethylotrithionsaures Natron $NaO, S_8\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\O_5\end{matrix}\right. + HO$. — Auch dieses Salz wurde dargestellt durch Auflösen von kohlensaurem Natron in der freien Säure, Abdampfen zur Trockne und Behandeln des Rückstands mit Alkohol, welcher das äthylotrithionsaure Natron löste und das überschüssig zugesetzte kohlensaure Natron zurückliefs. Die alkoholische Lösung gab bei dem Verdunsten im leeren Raume über Schwefelsäure farblose nadelförmige Krystalle, welche nicht deutlich ausgebildet und sehr klein waren. Die Bestimmung des Gehalts des im leeren Raume getrockneten Salzes an Schwefel und Natrium gab folgende Resultate :

I. 8,40 Grains gaben mit Schwefelsäure zur Trockne abgedampft und geglüht 3,94 schwefelsaures Natron.

II. 4,52 Grains gaben nach dem Glühen mit chlorsaurem Kali und Magnesia, Lösen des Products in Salzsäure

und Fällen der Schwefelsäure mit Chlorbaryum 9,90 schwefelsauren Baryt.

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
Na	14,65	15,21	—
S_3	30,57	—	30,05.

Schweflige Säure wird auch durch Zinkmethyl rasch absorbirt, und es bildet sich hierbei, wie bei Einwirkung von Zinkäthyl, ein weifser krystallinischer Körper. Ich behalte mir nähere Mittheilungen über den letzteren Körper vor, welcher ohne Zweifel das Zinksalz des ersten Gliedes dieser Reihe von Säuren, nämlich der Methylotrithionsäure, enthält. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs eine ganze Reihe organischer schwefelhaltiger Säuren durch Einwirkung der verschiedenen Verbindungen von Zink mit Alkoholradicalen auf schweflige Säure sich erhalten läfst.

Ich gebe in dem Folgenden noch eine Aufzählung der in dieser Abhandlung beschriebenen neuen Verbindungen :

Aethylotrithionsäure :	$HO, S_3\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\O_5\end{matrix}\right.$
Aethylotrithions. Zink :	$ZnO, S_3\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\O_5\end{matrix}\right. + HO$
Basisches äthylotrithions. Zink :	$2(ZnO, S_3\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\O_5\end{matrix}\right. + HO) + ZnO, HO$
Aethylotrithions. Baryt :	$BaO, S_3\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\O_5\end{matrix}\right. + HO$
Derselbe, bei 100° getrocknet :	$BaO, S_3\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\O_5\end{matrix}\right.$
Aethylotrithions. Silber :	$AgO, S_3\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\O_5\end{matrix}\right.$
Aethylotrithions. Kupfer :	$CuO, S_3\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\O_5\end{matrix}\right.$
Aethylotrithions. Aethyl :	$C_4H_5O, S_3\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\O_5\end{matrix}\right.$
Aethylotrithions. Natron :	$NaO, S_3\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\O_5\end{matrix}\right. + HO.$

Die vorstehende Untersuchung wurde in dem Laboratorium des *Owen's College* zu Manchester ausgeführt.

Ueber das Blut der Cephalopoden;

von *J. Schlofsberger.*

Das Blut der Wirbellosen ist, gleich wie die meisten festen Gewebe dieser grofsen Thierabtheilung, bis heute fast noch nie Gegenstand einer eingehenderen chemischen Prüfung gewesen. Schon die Schwierigkeit, das erstere in auch nur einigermafsen gröfserer Menge zu erhalten, erklärt die Mangelhaftigkeit seiner chemischen Erforschung zur Genüge. Bei der Ausarbeitung des Kapitels „Blut" für meine vergleichende Thierchemie war mir defshalb das Anerbieten einiger etwas gröfseren Mengen Cephalopodenblutes durch Herrn Professor H. Müller in Würzburg von gröfstem Interesse.

Ich erhielt so die durch Eindampfen erhaltenen festen Rückstände aus :

I.	2 Cubikcentimetern *Sepien*blut	Diese 3 Proben rührten von verschiedenen Exemplaren her.
II.	1,8 „ „		
III.	3,0 „ „		
IV.	4,8 „ *Octopus*blut.		

Das frische Blut dieser Thiere fand H. Müller durchscheinend, grau ins Bläuliche; es setzte beim Stehen Flöckchen ab, welche wenigstens zum gröfseren Theil aus den im Ganzen sparsam vorhandenen Blutkörperchen bestanden. Später wurde es dickflüssiger, etwas trüber, bekam eine Haut, zeigte aber keine ächte Kuchenbildung. Dagegen krystallisirte es beim Eindunsten stark. Durch Erhitzen wie durch Alkohol bildete sich ein sehr beträchtliches weifses Gerinnsel, das sich in Kali wenigstens nicht leicht löste. Ein ähnliches, im Ueberschufs der Säure nicht verschwindendes Gerinnsel entstand durch Essigsäure. So weit gehen die mir von H. Müller gemachten Mittheilungen.

Wie bereits erwähnt standen mir nur die Eindampfungs-

reste zu Gebote, welche aus ganz frischem Blute durch Eindunsten an der Sonne und hernach über der Lampe gewonnen worden waren. Diese Trocknungen waren offenbar umsichtig vorgenommen worden, indem nirgends stärkere Bräunung wahrgenommen werden konnte und die Rückstände beim Trocknen bei 120° mir noch einen Gewichtsverlust von 3 bis 7 pC. ergaben. Dessen ungeachtet waren die Proteïnkörper darin so gänzlich unlöslich in Wasser geworden, dafs letzteres selbst bei mehrtägigem Digeriren kein Eiweifs mehr auszog. Es mufste daher jeder Versuch einer etwaigen Trennung der Blutproteïnkörper von einander unterbleiben.

Ich unternahm nun zunächst eine annähernde Bestimmung des *Gehaltes an festen Theilen,* indem ich mehrere der Rückstände in genauen Mefsröhren mit so viel destillirtem Wasser übergofs, dafs das ursprüngliche Blutvolum wieder hergestellt wurde. Bei der vergleichenden Wägung der so restituirten Blutflüssigkeit und des bei 120° getrockneten festen Rückstandes ergaben sich dann in 100 Theilen :

1) Für *Sepien*blut :

a. 80 Wasser — 20 feste Stoffe.

b. 82 Wasser — 18 feste Stoffe.

2) Für das Blut des *Octopus* :

87,4 Wasser
12,6 feste Theile.

Es finden demgemäfs zwischen dem Blute so nahe verwandter Gattungen sehr ansehnliche Differenzen in der Wässerigkeit statt.

Das Aussehen der Blutrückstände war in allen vier Proben überraschend ähnlich. Sie bestanden aus bläulichen oder grauen homogenen oder feinrissigen dünnen Plättchen, die völlig geruchlos und leicht zerreiblich waren. Mit Wasser befeuchtet quollen sie auf, ohne sich zu lösen, und zeigten eine schwach alkalische Reaction; das Wasser löste eine an-

sehnliche Menge Kochsalz, aber so gut wie keine organische Substanz auf, indem beim Eindampfen und Glühen ein nur vorübergehend und schwach sich bräunender Rückstand hinterblieb.

Beim Uebergiefsen mit starker Essigsäure quollen die einzelnen Plättchen der Blutrückstände stark auf und nach einigen Stunden hatte sich die gesammte Masse in eine völlig farblose, durchsichtige Gallerte verwandelt. Erst nach einstündigem Kochen mit neu zugesetzter $\bar{A}$ wurde die Gallerte vollständig gelöst, filtrirbar. Die farblose Lösung gab mit Ferrocyankalium gelbe Flocken, mit $SO^3\dot{Mg}O$-Lösung eine weifsliche Trübung. Weinsäure veränderte sie nicht; Cl^2Pt erzeugte einen gelben flockigen Niederschlag, Gallusinfus eine starke graue Fällung. Kleesaures Ammoniak erzeugte beim Neutralisiren mit Ammon einen weifsen Niederschlag, der sich in überschüssiger $\bar{A}$ nicht wieder vollständig löste. Fe^2Cl^3 fällte Nichts. Die essigsaure Lösung gab beim Eintrocknen eine spröde durchscheinende, wieder bläulich gefärbte Materie, die beim Verpuffen mit Salpeter etwas SO^3 und PO^5 erkennen liefs.

In Salpeterwasser waren die Rückstände unlöslich, ja sie quollen nicht einmal darin auf.

Eigenthümlich war das Verhalten zu starker Kalilauge, indem die darin stark aufquellenden Plättchen ihre bläuliche Farbe mit einem tieferen Kirschbraunroth vertauschten. Beim Erwärmen bemerkte man eine ziemlich starke NH^3-Entwickelung; der gröfste Theil löste sich mit gelber Farbe unter Abscheidung von braunen Flocken. Die kalische Lösung gab auf Essigsäurezusatz (wobei keine SH-Entwickelung bemerkbar war) eine reichliche weifse Fällung, die sich im Ueberschufs der Säure wieder löste.

Aether löste aus den Rückständen so wenig auf, dafs sich aus 522 Milligrm. nicht 1 Milligrm. Fett erhalten liefs.

Die interessantesten Ergebnisse lieferte der Natur der Sache nach, da ich nur eingetrocknetes Blut erhalten hatte, die Untersuchung der Mineralbestandtheile.

Das *Sepienblut* Nr. III wurde an der Luft verkohlt, bis sich keine brennbaren Gase mehr entwickelten, dann die Kohle mit siedendem Wasser erschöpft :

α. Der *Wasserauszug* hinterliefs beim Verdampfen und vorsichtigem Glühen im bedeckten Tiegel 15,51 pC. Salze (die Procente sind auf 100 Theile bei 120° getrocknetes Blut berechnet).

Dieser Wasserauszug gab *weder* mit ClCa, *noch* mit SO^3MgO und $ClNH^4$, *noch* mit Fe^2Cl^3 und $\bar{A}$ NaO irgend eine Reaction auf *Phosphorsäure*; nur molybdänsaures Ammoniak liefs eine Spur davon entdecken. Ebenso war *Kali nur* in kaum entdeckbaren *Spuren* darin enthalten. Beide Ergebnisse, die mich im Hinblick auf die so sehr abweichende Asche des Blutes höherer Thiere sehr frappirten, leiteten sich aus ganz besonders sorgfältig vorgenommenen Prüfungen ab. Die löslichen Salze bestanden fast ausschliefslich in Kochsalz, mit einem Minimum von schwefelsauren Salzen.

β. Die mit Wasser ausgekochte *Kohle* wurde nun vollends eingeäschert, was ziemlich leicht gelang. Es hinterblieb ein graues, ungeschmolzenes Pulver, dessen Menge 2,3 pC. des getrockneten Blutes betrug.

Mit Salzsäure übergossen löste sich diese Asche vollständig und ohne Aufbrausen. Die Lösung wurde mit Schwefelwasserstoffwasser stark braun und setzte beim Stehen ein schwarzes Schwefelmetall, übrigens in sehr geringer Menge ab. Die Lösung dieses Schwefelmetalls ergab mit Ammoniak so wie mit blankem Eisen die Reactionen des *Kupfers*. Der Hauptbestandtheil dieser Asche waren die Phosphate des

Kalks und der Bittererde; Eisenoxyd war so wenig vorhanden, dafs es sich eben nur nachweisen liefs und selbst gegen die Menge des Kupfers zurücktrat. Ich bemerke noch, dafs ich das Kupfer nur in der ausgekochten Kohle, also unter den in Wasser nicht löslichen Aschenbestandtheilen, nicht aber in dem Wasserauszug zu entdecken vermochte.

Das *Octopusblut* (Nr. IV): Der feste Rückstand desselben lieferte bei derselben Untersuchungsmethode in Betreff der Qualität der organischen wie mineralischen Bestandtheile durchaus übereinstimmende Resultate mit dem Sepienblut.

Ehe die Zahlenergebnisse der Aschenanalyse angeführt werden, mufs bemerkt werden, dafs Wasser aus dem eingetrockneten Octopusblut 11,2 pC. fixer Salze auszog.

Die löslichen Aschenbestandtheile betrugen (einschliefslich der eben gemeldeten 11,2 pC.) 15,4 pC., die in Wasser unlöslichen Aschenbestandtheile 2,26 pC.

Die grofse Verschiedenheit, die wir oben zwischen Octopus- und Sepienblut hervorhoben, bezieht sich also nur auf den Wassergehalt. Dagegen stimmen sowohl die Gesammtmenge der Asche, als das Verhältnifs zwischen löslichen und unlöslichen Bestandtheilen derselben so völlig überein, dafs in dem Betreff beide Blutarten geradezu als identisch angesehen werden können:

	Sepienblut bei 120° getrocknet				Octopusblut bei 120° getrocknet			
	17,81	pC.	Asche		17,66	pC.	Asche	
darin	15,51	„	lösliche	Salze	15,40	„	lösliche	Salze
	2,30	„	unlösl.		2,26	„	unlösl.	
	17,81				17,66.			

Berechnen wir diese Zahlen auf das Gesammtblut, so ergiebt sich folgende Zusammensetzung der beiden Blutarten:

Sepienblut:				Octopusblut:			
Wasser . . .	80			Wasser . .	87,4		
Organische Stoffe	16,44			Organ. Stoffe .	10,4		
Mineralstoffe . .	3,56	lösliche	3,10	Mineralstoffe .	2,2	lösliche	1,9
		unlösl.	0,46			unlösl.	0,3
	100,00				100,0.		

Eine Vergleichung der berichteten Ergebnisse mit den in der Literatur vorfindlichen Analysen des Blutes höherer Thiere und des Menschen verspare ich auf einen anderen Ort. Hier möge nur noch einmal die *nahezu gänzliche Abwesenheit der phosphorsauren Alkalien*, so wie *der Kaliverbindungen überhaupt in der Blutasche der Wirbellosen* hervorgehoben werden, wodurch eine so bedeutende Verschiedenheit vom Wirbelthierblute gegeben ist. Stehen jene Verhältnisse, zusammen mit der aufserordentlich geringen Menge von Eisen im Cephalopodenblute, im Zusammenhange mit der sparsamen Quantität von Blutzellen in dem letzteren, da bei den Wirbelthieren die geformten Elemente des Blutes der Hauptsitz dieser Materien sind? Eine Bejahung dieser Frage scheint mir vieles für sich zu haben; immerhin mag dann noch hinzukommen, dafs auch die vorhandenen Zellen des Wirbellosenblutes nicht denjenigen Grad der chemischen Ausbildung und Reife erhalten, wie ihn die rothen Blutkörperchen der Wirbelthiere offenbar besitzen. — Der *Kupfer*gehalt des Cephalopodenblutes überrascht nicht mehr so sehr, seit die neuen Forschungen in mehreren Wirbellosen dieses Metall nachgewiesen haben.

Analyse der Galle von Python tigris; von *Demselben.*

Zwei Unzen frischer Galle einer 11 Fufs langen Pythonschlange, welche mir unlängst Hr. Medicinalrath Dr. Hering übergab, bestimmten mich aus einem doppelten Grunde zu einer eingehenderen Untersuchung.

Erstens besitzt die Literatur nur *Eine* jetzt noch brauchbare Arbeit über die Galle der Schlangen, nämlich die von

Schlieper in diesen Annalen LX, 109 mitgetheilte über die Galle von Boa anacondo; dann die von Berzelius (Lehrb. IX, 299) vor Jahrzehnten an der Galle von Python vittatus angestellten Versuche entsprechen dem heutigen Zustande unserer Kenntnisse von der Natur dieser Flüssigkeit in keiner Weise mehr. — Dann aber ist durch Strecker's treffliche Untersuchungen erwiesen, dafs selbst bei nahe verwandten und von ganz analoger Nahrung lebenden Thieren wesentliche Verschiedenheiten der Galle bezüglich ihrer beiden wichtigsten Bestandtheile (der Glyco- und Tauro-Cholsäure) stattfinden können, so zwischen der Schaf- und Ochsengalle. Unsere hier zu machende Mittheilung weist dagegen bei zwei verschiedenen Schlangengattungen (Python und Boa) eine grofse Uebereinstimmung rücksichtlich der Gallensäure nach. Leider hat Schlieper keine quantitative Analyse der gesammten Boagalle angestellt, so dafs eine Vergleichung mit der Pythongalle in dem Betreff nicht anzustellen ist.

Die letztere war intensiv dunkelgrün gefärbt, von eigenthümlichem Geruch und auffallenderweise saurer Reaction; unter dem Mikroscop zeigte sie nur einige Epithelien. Bemerkenswerth ist, dafs sie trotz ihrer satten Färbung mit salpetriger Salpetersäure nur sehr schwach das bekannte Farbenspiel gab, während eine damit verglichene Probe von Ochsengalle, bei ungleich schwächerer Färbung, dasselbe überaus deutlich darbot. Dagegen färbte sie sich mit Zucker und Vitriolöl schön purpurn.

Die quantitative Analyse wurde unter meiner Leitung von Herrn Stud. Binder vorgenommen. Sie ergab nach der von Lehmann angedeuteten Methode :

Wasser . . .	90,42
Feste Stoffe	9,58
	100,00.

Wasser	90,42	
Gallensaures Natron . .	8,46	übrige Salze (Cl, Na u. s. w.)
Fett	0,03	= 0,2
Schleim mit Farbstoff . .	0,89	
	99,80.	

Bei der Einäscherung lieferte sie 1,21 pC. fixe Salze. Der lösliche Theil der Asche bestand aus schwefelsaurem und etwas kohlensaurem Natron, neben einer kleinen Menge Kochsalz. (Vor der Einäscherung liefsen sich in der Galle kaum Spuren von Schwefelsäure entdecken.) Der kleine, in Wasser unlösliche Theil der Asche enthielt die Phosphate von Kalk und Bittererde, daneben eine sehr geringe Menge Eisenoxyd, aber kein Kupfer.

Das gereinigte gallensaure Salz lieferte bei der Verpuffung mit einer Mischung von reinem kohlensaurem und salpetersaurem Baryt 44,08 pC. SO^3BaO, was 6,04 pC. S entspricht. Hieraus ist ersichtlich, dafs die Gallensäure auch dieser Schlange (wie der Boa) nur aus dem schwefelhaltigen Theile der Galle anderer Thiere (der Taurocholsäure) besteht. Da in der Asche Kali nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen werden konnte, findet sich diese Säure in der Pythongalle *nur als taurocholsaures Natron* vor.

Ueber das Aldehyd und das Chloracetyl;

von *A. Wurtz* *).

Gewöhnlich nimmt man an, dafs das Chloral ein Substitutionsproduct des Aldehyds sei. Denkt man sich in dem Aldehyd 3 Aeq. Wasserstoff durch 3 Aeq. Chlor ersetzt, so

*) Ann. ch. phys. [3] XLIX, 58.

kommt man zu der Formel des dreifach-gechlorten Aldehyds $C_4HCl_3O_2$, welche auch die des Chlorals ist.

Ich habe Versuche darüber angestellt, ob sich wirklich bei Einwirkung von Chlor auf Aldehyd Chloral bildet.

Wasserfreies Aldehyd, welches in einer Röhre enthalten war, wurde in einen grofsen mit Chlorgas gefüllten Ballon gebracht. Es trat alsbald Einwirkung ein, das Aldehyd kam ins Sieden und in Zeit weniger Stunden war der Ballon farblos geworden. Als das Product der Destillation unterworfen wurde, begann es bei etwa 50° zu sieden, und im Verlauf der Destillation stieg das Thermometer bis gegen 200°.

In den flüchtigeren Portionen des Destillats liefs sich leicht die Gegenwart von Chloracetyl erkennen. Wasser zersetzte dieselben sogleich zu Salzsäure und Essigsäure; als die so erhaltene Flüssigkeit in der Wärme mit Silberoxyd digerirt und filtrirt wurde, gab das Filtrat bei dem Abkühlen eine schöne Krystallisation von essigsaurem Silberoxyd.

Es liefs sich kein Product von dem Siedepunkt des Chlorals erhalten, aber durch wiederholte fractionirte Destillation wurde eine gewisse Menge einer bei etwa 120° siedenden Flüssigkeit isolirt, die 25,67 pC. Chlor enthielt. Dieselbe wurde rasch mit Wasser gewaschen, in welchem sie wie ein schweres Oel untersinkt, dann mit Chlorcalcium entwässert und für sich destillirt, wo Alles bei 120° bis 130° überging. Die Resultate der Analyse entsprachen der Formel $C_8H_7ClO_4$:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	39,00	39,17
Wasserstoff	6,04	5,71
Chlor	26,87	28,97
Sauerstoff	—	26,15.

Diese Formel entspricht 2 Aeq. Aldehyd, in welchen 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Chlor ersetzt ist. Jeden-

falls enthält dieses Product viel weniger Chlor, als das Chloracetyl (das 45,2 pC. Chlor enthält) und noch weit weniger als das Chloral.

Bei dem oben beschriebenen Versuch, wo das Aldehyd im Verhältnifs zum Chlor im Ueberschufs angewendet wurde, erhielt ich also von Substitutionsproducten des Aldehyds nur Chloracetyl, während zu gleicher Zeit eine nicht unbeträchtliche Menge des Aldehyds in die polymere Modification umgewandelt wurde, in welche es auch bei längerer Aufbewahrung übergeht. Eine solche mit dem Aldehyd polymere Substanz $C_8H_8O_4$ *) wurde dann bei der Einwirkung des Chlors zu dem Product $C_8H_7ClO_4$, welches isolirt und analysirt wurde.

Da das Chloracetyl ein directes Derivat des Aldehyds ist — wie es übrigens die Theorie und die bezüglich der Bildung von Chlorbenzoyl aus Bittermandelöl bekannten Thatsachen voraussehen liefsen —, stellte ich Versuche darüber an, ob dieses erste Substitutionsproduct bei weiterer Einwirkung von Chlor Chloral gebe.

Als Chloracetyl in grofsen Ballons der Einwirkung von trockenem Chlorgas ausgesetzt wurde, ging die Entfärbung im Sonnenlicht rasch, im zerstreuten Licht in Zeit von 24 Stunden vor sich. Bei dem Oeffnen des Ballons machte sich immer eine beträchtliche Spannung im Innern derselben und eine reichliche Entwickelung saurer Dämpfe bemerklich; es scheint dieses anzudeuten, dafs sich bei der in Rede stehenden Einwirkung aufser dem Chlorwasserstoff andere gasförmige oder sehr flüchtige Producte bilden. Die dabei erhaltene Flüssigkeit wurde der fractionirten Destillation

---

*) Diese Substanz kann mit dem Aether des Glycols $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_4\end{matrix}\right\}O_4$ identisch oder isomer sein.

unterworfen, wobei das Thermometer allmälig von 55 bis gegen 200° stieg. Durch wiederholte fractionirte Destillation liefs sich eine bei 100 bis 105° siedende Flüssigkeit isoliren; diese ist einfach-gechlortes Chloracetyl $C_4H_2Cl_2O_2$:

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	21,07	—	21,23
Wasserstoff	1,71	—	1,76
Chlor	63,7	62,77	62,83
Sauerstoff	—	—	14,18.

Das einfach-gechlorte Chloracetyl ist eine farblose Flüssigkeit von reizendem Geruch, welche an der Luft schwache weifse Dämpfe ausstöfst; das spec. Gewicht ist 1,495 bei 0°, der Siedepunkt liegt bei etwa 105°. Durch Wasser wird es rasch und unter Wärmeentwickelung zu Salzsäure und Monochloressigsäure zersetzt :

$$C_4H_2Cl_2O_2 + 2\ HO = HCl + C_4H_3ClO_4.$$

Trockenes Ammoniakgas wird davon rasch absorbirt, unter Bildung von Monochloracetamid und Chlorammonium. Durch Alkohol wird das einfach-gechlorte Chloracetyl sogleich und unter Wärmeentwickelung zersetzt; es bilden sich dabei Salzsäure und monochloressigsaures Aethyl. Die Producte dieser beiden Reactionen sind in meinem Laboratorium durch Hrn. Willm untersucht worden.

Die Einwirkung von Wasser auf das einfach-gechlorte Chloracetyl giebt ein Mittel ab, die von Leblanc*) entdeckte Monochloressigsäure leicht darzustellen. Destillirt man die bei dieser Einwirkung erhaltene Flüssigkeit, so steigt das Thermometer allmälig von 100 bis gegen 180°, und das bei der letzteren Temperatur Uebergehende erstarrt bei dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche reine Mono-

*) Ann. chim. phys. [3] X, 212. Vgl R. Hoffmann's Untersuchung dieser Säure S. 1. D. R.

chloressigsäure ist. Leicht läfst sich auch das monochloressigsaure Silberoxyd darstellen, indem man das Product der Einwirkung von Wasser auf einfach-gechlortes Chloracetyl in der Wärme mit Silberoxyd sättigt; bei dem Erkalten der siedendheifs filtrirten Flüssigkeit erhält man das Salz in schönen irisirenden rhombischen Blättchen, deren Zusammensetzung $C_4H_2ClAgO_4$ ist :

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	11,91	11,91
Wasserstoff	1,07	0,99
Chlor	17,48	17,61
Silber	53,41	53,59
Sauerstoff	—	15,90.

Vergleicht man die Siedepunkte des einfach-gechlorten Chloracetyls $C_4H_2Cl_2O_2$ und des Chlorals $C_4HCl_3O_2$, so kommt man zu dem Schlufs, dafs das zweite, welches bei 94°,4 siedet, nicht ein Substitutionsproduct des ersteren sein kann, dessen Siedepunkt bei etwa 105° liegt.

Erwiderung auf einige Stellen der Abhandlung : „Ueber die Diffusion von Flüssigkeiten; von *Fr. Beilstein*“;

von *A. Fick.*

Die in der Ueberschrift genannte vortreffliche Abhandlung (siehe diese Annalen C, 165) enthält unter anderem eine Kritik einer Arbeit von mir (Pogg. Annalen XCIV, 59). In diese Kritik haben sich einige kleine Versehen eingeschlichen, die ich in des Verfassers und in meinem eigenen Interesse zu verbessern nicht unterlassen darf.

Der erste Theil meiner Arbeit hatte den Zweck, zu beweisen, dafs das Fundamentalgesetz für die Diffusion dieses sei : „Die Intensität des Diffusionsstromes an irgend einem Orte und zu irgend einer Zeit ist proportional dem an diesem Orte und zu dieser Zeit geltenden Differentialquotienten der Lösungsdichtheit genommen nach der Strombahn“.

Ich bin noch immer der Ueberzeugung, den Beweis dafür durch meine Versuche vollständig geführt zu haben — allerdings nur für Kochsalz, aber es wird doch niemand im Ernste annehmen, dafs das *Fundamental*gesetz der Diffusion für verschiedene Salze verschieden ist, so lange nicht Thatsachen vorliegen, die etwas so Unwahrscheinliches beweisen. Die principiellen Einwendungen des Hrn. Beilstein gegen meine Beweisführung halte ich für ungegründet. Herr Beilstein giebt zu, dafs in einer cylindrischen Strombahn ein Beharrungszustand nur dann möglich ist, wenn der Differenzialquotient der Lösungsdichtheit nach der Strombahn genommen in ihrer ganzen Ausdehnung constant und derselbe ist. Hieraus folgt allerdings erst, dafs die Stromintensität *blofs* eine Function jenes Differentialquotienten und nicht etwa *auch* von der Lösungsdichtheit selbst abhängig ist. *Welche* Function sie sei, ist hierdurch noch nicht bestimmt. Ich habe nun in meinen Versuchen ganz einfach die Intensitäten verschiedener Diffusionsströme im Beharrungszustande bestimmt, bei welchen der Differentialquotient der Lösungsdichtheit nach der Strombahn verschiedene, aber bekannte Werthe hatte. Da sich diese Intensitäten den Werthen des Differentialquotienten proportional fanden, so war — scheint mir — bewiesen, was ich beweisen wollte. Die verschiedenen Werthe ertheilte ich dem Differentialquotienten dadurch, dafs ich in verschieden langen Röhren die Anfangsschicht bei vollkommener Sättigung der Endschicht auf der Concentration Null erhielt. In diesen Fällen war natürlich der Werth des Differentialquotienten der

Röhrenlänge umgekehrt proportional. Eben so war aber auch die Intensität des Diffusionsstromes der Röhrenlänge umgekehrt proportional. Herr Beilstein meint nun, wenn nach meiner Methode das Fundamentalgesetz erwiesen werden sollte, so müfsten noch Versuche angestellt werden, in denen die Concentration der unteren Endschichte verschiedene, natürlich immer constante Werthe hätte.

Ich mufs gestehen, dafs ich durchaus nicht sehe, was ein solcher Versuch Neues lehren sollte. Angenommen, wir erhielten die untere Endschichte auf der Concentration c, die obere Endschichte auf der Concentration Null, die Röhrenlänge mag h heifsen; dann würde die Stromintensität $= k\frac{c}{h}$ gefunden werden, da $\frac{c}{h}$ der Werth des Differentialquotienten sein würde. Oder es würde, wenn noch f den Querschnitt der Röhre bedeutet, in der Zeiteinheit eine Salzmenge $m = k \cdot f \cdot \frac{c}{h}$ diffundiren. Da nun Herr Beilstein selbst zugiebt, dafs auf alle Fälle die Concentrationen (im Beharrungszustande) der Entfernung vom oberen Endquerschnitte proportional wachsen, so kann es ihm doch offenbar gleichgültig sein, ob der um die Länge h vom oberen Ende abstehende Querschnitt auf der Concentration c erhalten wird durch irgend ein äufseres Mittel, oder wie in einem Versuche nach meiner Art dadurch, dafs über ihn hinaus die Röhre noch um ein Stück von der Länge $\left(\frac{d}{c} - 1\right)h$ verlängert und nun die letzte Schicht bei vollkommener Sättigung, die ich mit d bezeichnen will, erhalten wird. Ein Versuch nach dem Vorschlage des Herrn Beilstein mit der Röhrenlänge h und der Concentration c am Boden wäre demnach genau dasselbe, wie ein Versuch nach meiner Art mit vollkommener

Sättigung am Boden und mit der Röhrenlänge h . $\frac{d}{c}$, da beim letzteren in der Entfernung h vom oberen Ende die Concentration c sicher fortwährend statt hat.

Eine Seite vorher (S. 172) hat Herr Beilstein beispielsweise angeführt : „es könnte auch sein, dafs die Geschwindigkeit in der Diffusion proportional der Quadratwurzel der Dichtigkeitsdifferenz der Schichten wachse“, und behauptet, es könne aus meinen Versuchen nicht einmal geschlossen werden, ob *diefs* das Grundgesetz für die Diffusion sei, oder das von mir aufgestellte. Ich mufs aufrichtig gestehen, dafs ich die beispielsweise Anführung des Herrn Beilstein nicht vollkommen verstehe. Ich kann mir nicht denken, dafs es heifsen soll : Die Stromintensität ist proportional der Wurzel aus der Dichtigkeitsdifferenz zweier benachbarter Elementarschichten und umgekehrt proportional ihrem Abstande. Das würde ja heifsen $J = k . \frac{\sqrt{dz}}{dx}$, wenn man die Strombahn mit x, die längs ihr veränderliche Concentration mit z und die Stromintensität mit J bezeichnete. Eine solche Formel wäre natürlich gar nicht weiter zu behandeln. Es mufs also wohl heifsen (was einen ganz guten Sinn giebt) : Die Stromintensität ist proportional der Quadratwurzel aus dem Differentialquotienten der Dichtheit nach der Strombahn, d. h. $J = k \sqrt{\frac{dz}{dx}}$. Da aber in den Versuchen nach meiner Art $\frac{dz}{dx}$ constant $= \frac{d}{h}$ ist, so wäre $J = k \sqrt{\frac{d}{h}}$ oder $J^2 = k^2 \frac{d}{h}$. Es hätte also, wenn das beispielsweise angeführte wirklich das Grundgesetz der Diffusion wäre, in meinen Versuchen das *Quadrat* der Stromstärke der Röhrenlänge umgekehrt proportional sein müssen. Wenn das in Rede stehende Grundgesetz gälte, so müfste — behauptet Herr Beilstein — die

in einem Versuche nach meiner Art während der Zeiteinheit den Röhrenquerschnitt f passirende Salzmenge $m = k \, . \, f \frac{\sqrt{d}}{h}$ sein. Ich kenne den Weg nicht, auf dem Herr Beilstein diese Formel abgeleitet hat; so wie sie dasteht, verträgt sie sich aber jedenfalls nicht mit der Annahme, die er doch selbst für alle Fälle macht, dafs die Concentrationen im Beharrungszustande den Entfernungen vom Endquerschnitte proportional sind. In der That sei n ein ächter Bruch, und stellen wir uns einen Diffusionsstrom vor in einem Cylinder von der Länge nh, dessen unterer Endquerschnitt auf der Concentration nd, dessen oberer auf der Concentration Null erhalten wird, so würde den Querschnitt f eine Salzmenge $m' = kf \, . \, \frac{\sqrt{nd}}{nh} = k \, . \, f \, . \, \frac{1}{\sqrt{n}} \, . \, \frac{\sqrt{d}}{h}$ passiren. Sollten aber dennoch die Concentrationen ihren Entfernungen vom Endquerschnitte proportional sein, so müfste ja $m' = m$ sein, da ja alsdann im erstgedachten Diffusionsrohre in der Tiefe nh die Concentration nd statt haben müfste, also der zweitgedachte Diffusionsstrom geradezu ein Theil des erstgedachten wäre.

Ueber die Darstellung des Wasserglases auf nassem Wege;

von *Justus Liebig.*

Ein höchst schätzenswerthes Material zur Darstellung von Wasserglas bietet sich in der von Ehrenberg (Verh. d. Acad. d. Wissenschaften zu Berlin 1836 bis 1839, 1842 bis 1845) und von Dr. W. Wicke (in diesen Annalen XCV,

291) beschriebenen Infusorienerde von Oberohe im Königreich Hannover. Die Darstellung des Wasserglases aus dieser Erde zeichnet sich aus durch die Leichtigkeit ihrer Ausführung und die ungemein wohlfeile Gewinnung des Rohmaterials. Die Erde enthält organische Reste, nach der von Wicke angeführten Analyse 2,279 pC. Man thut wohl, diese vor der Anwendung durch Glühen zu zerstören. Beim Glühen geht die Farbe der weifsgrauen Erde in Hellroth über. Diese Operation ist übrigens nicht unumgänglich nöthig, wenn es nicht auf die Farbe des zu erzielenden Wasserglases ankommt. Zur Entfernung kleiner Knöllchen in der Erde siebt man sie durch ein feines Sieb und reibt den Rückstand im Mörser fein. Unterläfst man dieses Abreiben, so lösen sich die Knöllchen nicht in der Lauge auf. Die so vorbereitete Erde wird portionenweise in siedende Kali- oder Natronlauge eingetragen. Sie löst sich zum gröfsten Theile mit Leichtigkeit auf. Ungelöst bleibt eine geringe Menge von Sand und ein Absatz von Thonerde, Eisen und Kalk. Nachdem man etwa $^3/_4$ der Kieselerde in die Lauge eingetragen, verdickt sich die Masse durch einen sich ausscheidenden flockigen voluminösen Niederschlag. Man setzt defshalb bis zur Dünnflüssigkeit Wasser zu und trägt dann den Rest der Infusorienerde ein. Die Flüssigkeit wird, wenn nach fortgesetztem Kochen sich nichts mehr auflöst, von dem Absatz getrennt, der Rückstand ausgewaschen. Man hat alsdann eine Wasserglaslösung von rothbrauner Farbe, die zu vielen technischen Anwendungen, z. B. zum Anstrich von Wänden, schon fertig ist. Zur Anfertigung solchen rohen Wasserglases kann man auch die Infusorienerde mit concentrirter Lauge zusammenstampfen und bei sehr gelinder Wärme einige Zeit stehen lassen, bis sie nach dem Erkalten fest wird. Beim Auflösen dieser Masse bleibt dann derselbe Rückstand, wie beim Kochen der Erde

mit Lauge. Zur weiteren Reinigung versetzt man die rohe Lösung, die vom groben Niederschlag abgegossen wurde, kalt mit Kalkwasser und erhitzt langsam zum Sieden. Es scheidet sich ein flockiger hellbrauner Niederschlag aus, der beim Sieden der concentrirten Flüssigkeit sich zu Kugeln zusammenballt und leicht durch Abseihen oder Abgiefsen von der Lösung getrennt werden kann. Waschwasser und Lösung werden alsdann bis zum Syrup eingedampft, wo sie dann beim Erkalten zu einer klaren, schwach gelblich gefärbten Gallerte erstarren, die sich trocken nicht schmierig anfühlt, an der Luft eintrocknet, sich aber nicht zersetzt und sich leicht in kochendem, schwerer in kaltem Wasser löst.

Zur Darstellung der Lauge löse man 74,5 Theile rohe calcinirte Soda in der fünffachen Menge kochenden Wassers auf und koche sie mit 56 Theilen trockenen gelöschten Kalks oder mit 42,5 Theilen gebrannten Kalks, den man mit Wasser zu dickem Brei vor dem Zusatz löscht. Zu der erhaltenen und auf etwa 1,15 spec. Gewicht eingedampften Lauge füge man 120 Theile Infusorienerde. Eine geringere Menge von Erde liefert ein sehr stark alkalisches, an der Luft zerfliefsliches Wasserglas. Eine gröfsere Menge giebt allerdings ein kieselsäurereicheres Wasserglas, die Kieselsäure scheidet sich aber theilweise aus der Gallerte beim Stehen an der Luft wieder aus. Die Menge von Kalkwasser oder Kalk, welche man zur Klärung und Reinigung der rohen Wasserglaslösung nöthig hat, ist gering; in der Regel reicht man mit 3 Liter Kalkwasser auf die Lösung des mit 120 Unzen Infusorienerde dargestellten Wasserglases aus; der Zusatz von Kalkmilch anstatt des Kalkwassers ist schädlich, insofern durch den überschüssigen Kalk eine grofse Menge Kieselsäure niedergeschlagen wird.

Auf 120 Theile Infusorienerde und 74,5 Soda erhält man in der Regel 240 bis 245 Theile *Wasserglasgallerte* von

folgender Zusammensetzung. Proben von zwei verschiedenen Darstellungen enthielten in 100 Theilen :

	I.	II.
Trockenes Wasserglas	46,5	47,74
Wasser	53,5	52,26
	100,0	100,00.

Das trockene Natronwasserglas von zwei Darstellungen lieferte in der Analyse :

	I.	II.
Kieselsäure	72,9	74,39
Natron	27,1	24,65
	100,0	99,04.

Zwölf Unzen Infusorienerde mit 36,3 Unzen Kalilauge von 1,135 spec. Gewicht ganz in derselben Weise wie bei der Darstellung des Natronwasserglases behandelt, lieferten 23 Unzen Gallerte von derselben Beschaffenheit. Diese Kaliwasserglasgallerte bestand aus

trockenem Kaliwasserglas	58,5
Wasser	41,5
	100,0.

Im Mittel enthält das trockene Kaliwasserglas 66 pC. Kieselsäure. Zwei Proben von verschiedener Darstellung lieferten in der Analyse :

	I.	II.
Kieselsäure	64,1	68,98
Kali	35,9 *)	32,07 **)
	100,0	101,05.

Der durch Kochen der rohen Wasserglaslösung mit Kalkwasser erzeugte Niederschlag besteht aus Kieselsäure, Kalk, Magnesia, Thonerde, Eisenoxyd, Kali, resp. Natron und Phosphorsäure.

---

*) Aus dem Verlust.

**) Direct bestimmt.

Ueber das Arabin;

von Dr. *C. Neubauer.*

Im Journal f. pract. Chemie LXII, 193 habe ich vor drei Jahren eine Untersuchung über das Arabin veröffentlicht, welches nach dem von Schmidt bei der Reinigung des Traganths u. s. w. befolgten Verfahren durch wiederholtes Fällen mit Alkohol aus schwach mit Salzsäure angesäuerter Lösung dargestellt war. Das auf diese Weise erhaltene Product zeigte so eigenthümliche, bisher nicht beobachtete Eigenschaften, dafs die Resultate meiner Arbeit, die ich theilweise gemeinschaftlich mit Herrn Löwenthal ausführte, von Manchem in Zweifel gezogen, von Anderen ganz ignorirt sind, was mich veranlafste, die Arbeit noch einmal wieder aufzunehmen. — Vollkommen farbloses arabisches Gummi wurde in kaltem Wasser gelöst, die Lösung colirt, mit Salzsäure schwach angesäuert und darauf mit Alkohol gefällt. Der entstandene Niederschlag wurde durch Decantation mit Alkohol vollkommen von aller Säure befreit, darauf wieder in Wasser gelöst und abermals nach Zusatz von etwas Salzsäure mit Alkohol gefällt, welche Operation nach abermaligem gründlichem Wegwaschen der Säure noch ein- oder zweimal wiederholt wurde. Zuletzt mufs das Auswaschen so lange fortgesetzt werden, bis sich weder in dem *Alkohol, noch in der Lösung einer Probe des Arabins in Wasser durch Silberlösung Salzsäure entdecken läfst,* so dafs man also von deren vollständiger Entfernung sicher überzeugt sein kann. Das so erhaltene Product ist reines Arabin und stellt eine milchweifse amorphe Masse dar. — So lange das nach obigem Verfahren dargestellte Arabin noch feucht ist, löst es sich mit Leichtigkeit in Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit auf, die entschieden *saure Reaction* zeigt, auch wenn Silberlösung nicht die geringste Spur einer Trübung

von noch anhängender Salzsäure giebt *). Von der Abwesenheit des Chlors überzeugte ich mich auch noch durch Glühen von reinem Arabin mit überschüssigem kohlensaurem Natron, Lösen der geschmolzenen Masse in Salpetersäure und Prüfen mit Silberlösung. Auch hier zeigte sich keine Fällung von Chlorsilber, wodurch also ebenfalls die Abwesenheit des Chlors vollkommen bewiesen wurde.

Das reine Arabin ist eine Säure, die in concentrirter Lösung sogar im Stande ist, die Kohlensäure aus dem kohlensauren Natron auszutreiben. Den Namen Arabin vertauscht man daher richtiger mit Arabinsäure.

Die sauren Eigenschaften des reinen Arabins können eigentlich in keiner Weise befremden, wenn man bedenkt, *dafs jeder Gummischleim, auch der frisch aus vollkommen farblosem arabischem Gummi bereitete, entschieden saure Reaction zeigt,* die natürlich zunehmen mufs, sobald die Basen, Kali, Kalk und Magnesia, womit die Arabinsäure im gewöhnlichen Gummi verbunden ist, vollkommen entfernt sind. — Das gewöhnliche arabische Gummi ist demnach als ein saures Salz der Arabinsäure mit Kalk, Magnesia und Kali zu betrachten, wie sich ähnliche Verbindungen auch künstlich wieder aus reinem Arabin durch theilweise Sättigung mit Kalkwasser u. s. w. und Fällen mit Alkohol darstellen lassen, die als Klebmittel vortrefflich sind und kaum im Aeufseren von natürlichem Gummi unterschieden werden können.

Die Lösung des reinen Arabins wird durch Verdünnen mit dem mehrfachen Volum Alkohol nicht gefällt, sondern bleibt vollkommen klar, oder höchstens zeigt sich ein ganz schwaches Opalesciren. Auch diese Eigenschaft war bis dahin ganz un-

---

*) Dafs Gummischleim nicht etwa die Chlorreaction mit Silberlösung verhindert, davon kann man sich leicht durch einen Versuch überzeugen.

bekannt, und in der That gelingt der Versuch auch nur mit einem absolut reinen Präparat, denn die geringste Menge Salzsäure, ein Tropfen irgend einer Salzlösung, ja selbst das Umschütteln mit nicht ganz reinen Fingern, oder die geringste Verunreinigung des Gefäfses, bringt sogleich Fällung hervor. Ist die Lösung des Arabins aber absolut rein und eben so der Alkohol, so bleibt das Gemisch beider in einem verschlossenen Glase klar, ohne dafs Fällung von Arabin eintritt. Ich habe eine derartige weingeistige Lösung von Arabin bereits 14 Tage lang stehen, die schwach opalescirt, in welcher aber durchaus keine Fällung zu bemerken ist. — Dieses Verhalten des Arabins giebt die beste Sicherheit für die Reinheit desselben; hängt demselben auch nur noch eine Spur Kalk u. s. w. an, oder ist das Auswaschen mit Alkohol nicht bis zur absoluten Entfernung der Salzsäure fortgesetzt, so wird man keine mit Alkohol klar bleibende Lösung von Arabin bekommen, sondern alles Arabin wird auf der Stelle in dicken weifsen Flocken gefällt.

Eine dritte höchst merkwürdige Eigenschaft des reinen Arabins ist endlich das Uebergehen in eine in Wasser unlösliche Modification. Läfst man nämlich reines Arabin an der Luft vollkommen trocken werden, wobei es sein ursprünglich milchweifses Ansehen allmälig verliert und durchsichtig glasartig wird, so löst es sich nun in Wasser nicht mehr auf. — *Bringt man ein Stückchen vollkommen lufttrockenes oder auch bei 100° getrocknetes Arabin in destillirtes Wasser, so saugt es allmälig Wasser ein, quillt froschlaichartig unter Vergröfserung seines Volums auf und bleibt ungelöst als zusammenhängende gallertartige Masse im Wasser liegen.* Auch selbst kochendes Wasser nimmt es nicht auf. Dagegen erfolgt auf Zusatz von Kalk- oder Barytwasser, Kali oder Natronlauge sehr bald Lösung, und die erhaltene Flüssigkeit ist vom gewöhnlichen Gummischleim jetzt nicht mehr zu unterscheiden.

Mit Alkali versetzt fällt eine Verbindung vom Arabin mit der zugesetzten Basis nieder, die nach dem Trocknen ein gummiartiges Ansehen hat und sich in Wasser zu einem Schleim löst, der je nach der Menge der zugesetzten Basis neutrale, alkalische, oder auch saure Reaction zeigt. So gelingt es sehr leicht, neutrale, saure oder alkalisch reagirende Verbindungen mit Kalk hervorzubringen.

Zur Darstellung des reinen Arabins ist nicht allein Salzsäure brauchbar, sondern sicherlich werden alle Säuren, durch welche sich der Magnesia-, Kalk- und Kaligehalt des arabischen Gummis in alkoholischer Flüssigkeit vollkommen entfernen läfst, ein gleiches Product geben. Ich habe die Darstellung noch mit schwacher Salpetersäure an der Stelle der Salzsäure versucht und bin vollkommen zu demselben Resultat gekommen. Das erhaltene Präparat löste sich, so lange es noch feucht war, in Wasser zu einem stark sauer reagirenden Schleim auf; die Lösung blieb auf Zusatz von Alkohol vollkommen klar, ein Tropfen Salpetersäure dagegen bewirkte in dieser Mischung augenblickliche vollständige Fällung. Nach dem Trocknen hatte auch dieses Präparat die Löslichkeit in Wasser verloren.

Ich glaube demnach, aus meiner Untersuchung über das arabische Gummi folgende Schlüsse ziehen zu können.

1. Das reine Arabin ist eine entschiedene Säure, die Lackmus stark röthet und Kohlensäure aus dem kohlensauren Natron austreibt *).

2. Das reine Arabin ist, so lange es feucht ist, in Wasser leicht löslich, nach dem Trocknen hat es diese Eigenschaft

*) Dieser Versuch gelingt am besten, wenn man einer ganz concentrirten Lösung von reinem Arabin (HO und Arabin part. aequal.) einige Tropfen einer gesättigten Lösung von NaO, CO^2 zusetzt und vorsichtig umrührt. Die Masse gesteht zu einem dicken weifsen Schaum. Ueberschüssiges NaO, CO^2 ist wegen der Bildung von NaO, 2 CO^2 wohl zu vermeiden.

verloren. In Wasser quillt es jetzt nur froschlaichartig auf und erst nach Zusatz einer Basis erfolgt Lösung zu einer schleimigen Flüssigkeit.

3. Die wässerige Lösung des absolut reinen Arabins wird durch Alkohol nicht gefällt, dagegen bewirkt der Zusatz eines Tropfens Salz- oder Salpetersäure oder einer Salzlösung augenblicklich vollständige Fällung in dieser Mischung.

4. Die mit Alkohol versetzte Lösung des Arabins bleibt auch nach wochenlangem Stehen klar, höchstens zeigt sich ein schwaches Opalesciren, ohne dafs eigentliche Fällung eintritt.

5. Das Arabin geht mit dem Kalk, der Magnesia, dem Kali, Natron u. s. w. lösliche Verbindungen ein, die durch Alkohol gefällt werden, sich in Wasser zu einem Schleim lösen und je nach der Menge der zugesetzten Basis saure, neutrale oder alkalische Reaction zeigen.

6. Das arabische Gummi löst sich in Wasser immer mit saurer Reaction auf. Es ist ein saures Salz der Arabinsäure mit Kalk, Magnesia und Kali. Die Asche des feinsten arabischen Gummis enthält nach Löwenthal und Hausmann's Analysen 96 pC. kohlensauren Kalk, Magnesia und Kali.

Wiesbaden im Februar 1857.

Ueber das monochloressigsaure Aethyl und das Monochloracetamid; von *E. Willm* *).

Das *monochloressigsaure Aethyl* wird erhalten durch Einwirkung von Alkohol auf einfach-gechlortes Chloracetyl $C_4H_2ClO_2$, Cl **) entsprechend der Gleichung :

---

*) Ann. chim. phys. [3] XLIX, 97.

**) Vgl. S. 96.

$$C_4H_6O_2 + C_4H_2ClO_2, Cl = ClH + C_4H_5O, C_4H_2ClO_3.$$

Die Einwirkung ist äufserst heftig, und man thut gut, den Kolben, in welchem sie vor sich geht, abzukühlen. Sie ist nach wenigen Augenblicken beendigt; man wascht dann das Product mit Wasser, decantirt, läfst den so erhaltenen Aether mit Chlorcalcium zusammenstehen und reinigt ihn dann durch wiederholte Rectification. Das monochloressigsaure Aethyl ist eine farblose Flüssigkeit von ätherartigem Geruch und brennendem Geschmack, unlöslich in Wasser und specifisch schwerer als letzteres. Es kocht bei 758^{mm} Barometerstand bei 143,5°. Seine Dampfdichte wurde = 4,46 gefunden, während sie sich = 4,23 berechnet. Es brennt mit glänzender grüngesäumter Flamme. Seine Analyse ergab der Formel $C_8H_7ClO_4 = C_4H_5O, C_4H_2ClO_3$ entsprechende Resultate :

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	38,87	39,19
Wasserstoff	5,87	5,72
Chlor	29,03	28,95.

Dafs in dieser Verbindung, verglichen mit essigsaurem Aethyl, 1 Atom H in der Säure des letzteren und nicht in dem Aethyl durch Chlor vertreten ist, geht, aufser aus der Bildung der ersteren Aetherart, auch daraus hervor, dafs dieselbe bei Einwirkung von Aetzkali Alkohol und monochloressigsaures Kali giebt, welches letztere sich zu Chlorkalium und essigsaurem Kali zu zersetzen scheint.

Monochloracetamid $C_4H_4ClO_2N$ entsteht gleichzeitig mit Alkohol bei Einwirkung von Ammoniak auf monochloressigsaures Aethyl :

$$C_4H_5O, C_4H_2ClO_3 + NH_3 = C_4H_6O_2 + C_4H_4ClO_2N;$$

es bildet sich auch bei dem Zutritt von trockenem Ammoniakgas zu einfach-gechlortem Chloracetyl :

$$C_4H_2Cl_2O_2 + 2\ NH_3 = NH_4Cl + C_4H_4ClO_2N.$$

Man erhält so eine weifse amorphe Masse, welche man mit wasserfreiem Alkohol behandelt, der nur das Monochloracetamid auflöst und das Chlorammonium ungelöst läfst. Bei dem Verdunsten der alkoholischen Lösung krystallisirt das Monochloracetamid in breiten glänzenden Blättern. Es löst sich in 10 Th. Wasser von 24°, und in 10½ Th. Alkohol von derselben Temperatur; in Aether ist es nur sehr wenig löslich. Bei dem Verdunsten der wässerigen Lösung scheidet es sich in kleinen warzenförmigen Massen ab. Die Zusammensetzung entsprach der Formel $C_4H_4ClO_2N = N\left\{\begin{matrix}H\\H\\C_4H_2ClO_2\end{matrix}\right.$:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	25,75	25,67
Wasserstoff	4,70	4,30
Chlor	38,29	37,95.

Kali zersetzt das Monochloracetamid unter Entwickelung von Ammoniak und Bildung von Chlorkalium und essigsaurem Kali.

Ueber die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf einige anorganische Säuren;

von Dr. *Hugo Schiff.*

Im XXVIII. Bande S. 86 und 389 der Comptes rendus haben die Herren Persoz und Bloch einige Producte der Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf unorganische Säuren beschrieben, welche sie für ungemischte Substanzen, für Verbindungen des Chlorids mit den betreffenden Säuren halten. In einer früheren Abhandlung über die Amide der Phosphorsäure habe ich bereits Gelegenheit gehabt, mich in

Betreff der Constitution jener Verbindungen dahin auszusprechen, dafs dieselben, der Analogie nach, wohl als Verbindungen gleicher Aequivalente von Phosphorylchlorid PO_2Cl_3 und von dem Chloride der reagirenden Säure zu betrachten sein möchten. Versuche, welche ich über diesen Gegenstand angestellt habe und welche ich mir nun hier mitzutheilen erlaube, haben diese meine Vermuthung zur völligen Gewifsheit erhoben.

Leitet man nach Kremers (diese Annalen LXX, 297) und Persoz u. Bloch (a. a. O.) trockenes *Schwefligsäuregas* über Phosphorsuperchlorid, so erwärmt sich letzteres und man erhält sehr bald eine klare, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche jene Forscher nach der Formel $PCl_5S_2O_4$ zusammengesetzt fanden und für die einfache Verbindung „schwefligsaures Phosphorsuperchlorid“ hielten. Als ich jedoch diese Flüssigkeit einer mehrmaligen fractionirten Destillation unterwarf, erhielt ich bald eine bei etwa 82° C. siedende Flüssigkeit, welche nur noch eine äufserst schwache Reaction auf Phosphorsäure gab, während sich der übrige etwa bei 110° siedende Theil als Phosphorylchlorid auswies. Ersteres Destillat bricht das Licht aufserordentlich stark, wie Schwefelkohlenstoff, zerlegt sich mit Wasser und leichter noch mit Alkalien in schweflige Säure und Salzsäure und giebt mit Weingeist unter Erwärmung und Salzsäureentwickelung äthylschweflige Säure. Sie riecht erstickend nach schwefliger Säure, was ohne Zweifel auf einer partiellen Zersetzung durch die Feuchtigkeit der Luft beruht.

Eine Schwefelbestimmung, welche ich vornahm, wurde derart ausgeführt, dafs ich eine in einem verschlossenen Röhrchen abgewogene Menge durch verdünnte Kalilauge zersetzte, die schweflige Säure durch Einleiten von Chlorgas zu Schwefelsäure oxydirte und letztere als Barytsalz bestimmte. — 1,663 Grm. Substanz, auf diese Weise behandelt, ergab

3,199 Grm. Barytsalz, entsprechend 0,439 Grm. oder 26,40 pC. Schwefel. Die Verbindung $S_2O_2Cl_2$, deren Entstehung sich nach der Gleichung : $PCl_5 + S_2O_4 = PO_2Cl_3 + S_2O_2Cl_2$ erklärt, 26,89 pC. Schwefel verlangen. Abgesehen von den mit Verlusten verbundenen analytischen Operationen, dürfte die Differenz wohl auch noch einem kleinen Gehalt an PO_2Cl_3 zuzuschreiben sein.

Wenn wir die schweflige Säure und ihre Derivate als Verbindungen eines zweibasischen Radicals S_2O_2, welches wir *Thionyl* nennen wollen, betrachten, so würde uns die schweflige Säure in ihren Salzen $\left.\begin{matrix}S_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ und das Schwefligsäureanhydrid S_2O_2, O_2 als die der Grundform „Wasser" angehörigen Glieder und die oben beschriebene Verbindung als das Chlorid dieses Radicals, als $\left.\begin{matrix}S_2O_2\\Cl_2\end{matrix}\right\}$, *Thionylchlorid*, erscheinen.

Behandeln wir letztere Verbindung mit trockenem Ammoniakgas, so tritt starke Erwärmung ein und die Reaction ist so energisch, dafs sich das Ganze unter Abscheidung von Schwefel rothbraun färbt. Die beiden letzteren Umstände werden vermieden, wenn man für starke Abkühlung Sorge trägt und man den Ammoniakgasstrom mäfsigt. Das Product der Einwirkung ist in diesem Falle ein fast weifser unkrystallinischer Körper, welcher an Wasser Salmiak abgiebt und sich damit in sehr kurzer Zeit völlig zersetzt. Die Flüssigkeit enthält neben Salmiak schwefligsaures Ammoniak. Alkalien bewirken eine fast momentane Zersetzung unter Entwickelung von Ammoniak; bei der Zerstörung mittelst Säuren wird schweflige Säure frei. Wir sind wohl zu dem Schlusse berechtigt, dafs hier eine durch die Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}S_2O_2\\Cl_2\end{matrix}\right\} + 4\,NH_3 = N_2\left\{\begin{matrix}S_2O_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right. + 2\,NH_4Cl$$

ausdrückbare Reaction stattgefunden hat, und demgemäſs dürfen wir das erhaltene Product als ein Gemenge von Salmiak mit dem Amide des Schwefligsäureradicals, mit *Thionylamid*, betrachten. Eine Trennung des Salmiaks von dem Amide ist mir, wegen der leichten Zersetzbarkeit des letzteren, nicht gelungen; eine Analyse der gemengten Substanz habe ich nicht für lohnend gehalten.

Mit Anilin giebt das Thionylchlorid auch eine feste, vielleicht ähnlich constituirte Verbindung, die ebenfalls sehr leicht zersetzbar ist.

Ich bemerke noch, daſs die *Thionylaminsäure* $\left.\begin{matrix}NH_2, S_2O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ in dem sog. wasserfreien zweifach-schwefligsaurem Ammoniak (Sulfit-Ammon, H. Rose) enthalten ist.

Die Einwirkung der wasserfreien *Schwefelsäure* auf das Phosphorsuperchlorid ist derjenigen der schwefligen Säure ganz analog. Das von Persoz und Bloch beschriebene „zweifach-schwefelsaure Phosphorsuperchlorid" $PCl_5S_2O_6$ ist demnach nichts anderes als ein Gemisch von PO_2Cl_3 und $S_2O_4Cl_2$, der sog. Chlorschwefelsäure. Daſs das Schwefelsäurehydrat mit Phosphorsuperchlorid dieselben Producte bildet, hat uns bereits Williamson (diese Annalen XCII, 242) gelehrt und ich habe dieſs bei Wiederholung der Versuche bestätigt gefunden*).

*) Bei der Einwirkung von PCl_5 auf $S_2H_2O_8$ erhält man noch ein zwischen 140 und 150° übergehendes Fluidum, welches sich mit Wasser in Schwefelsäure und Salzsäure zersetzt. Ich habe dasselbe nicht quantitativ untersucht; Williamson hat S_2O_6HCl als dessen Zusammensetzung angegeben. Wenn eine Betrachtung der Schwefelsäure in ihren sauren Salzen als $\left.\begin{matrix}S_2HO_6\\H\end{matrix}\right\}O_2$ zulässig ist, so wäre dieſs das Chlorid $\left.\begin{matrix}S_2HO_6\\Cl\end{matrix}\right\}$ und demnach würden wir bei den zweibasischen Säuren, eben so wie die Grundformen Wasser und Ammoniak bei denselben in zwei Reihen vertreten sind, auch zwei

Auch in der Schwefelsäure können wir ein zusammengesetztes Radical S_2O_4, *Sulfuryl* (Laurent u. Gerhardt), annehmen und es sind uns die folgenden Abkömmlinge desselben bekannt:

S_2O_4, O_2 Schwefelsäureanhydrid, entsprechend H_2O_2.

$\left.\begin{matrix}S_2O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ Schwefelsäurehydrat " $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$

$\left.\begin{matrix}S_2O_4\\Cl_2\end{matrix}\right\}$ Sulfurylchlorid (Chlorschwefelsäure)
$\left.\begin{matrix}S_2O_4\\Br_2\end{matrix}\right\}$ Sulfurylbromid (Bromschwefelsäure) *) " $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}$

$N_2\left\{\begin{matrix}S_2O_4\\H_2\\H_2\end{matrix}\right.$ Sulfamid (Regnault) " $N_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right.$

$\left.\begin{matrix}NH_2, S_2O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Sulfaminsäure (Sulfat-Ammon, H. Rose) " $\left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

Concentrirte *Salpetersäure* wirkt auf Phosphorsuperchlorid sehr heftig ein und man darf die Säure nur tropfenweise zufliefsen lassen. Es entweicht Salzsäuregas und bei guter Abkühlung erhält man eine blutroth gefärbte Flüssigkeit, bei deren Destillation gelbrothe Dämpfe (wahrscheinlich NO_4Cl) entweichen, während man PO_2Cl_3 als Destillat erhält.

Auch das *wolframsaure* Phosphorsuperchlorid von Persoz und Bloch ist kein einfacher Körper. Von der rothbraunen Flüssigkeit, welche man bei Erwärmung von Wolframsäure mit dem Chlorid erhält, läfst sich mit Leichtigkeit PO_2Cl_3 abdestilliren, und es bleibt eine braune, in gelbrothen Dämpfen sublimirende Substanz zurück, welche wahrscheinlich das der Wolframsäure entsprechende Chlorid $W_2O_4Cl_2$ (das sog. Wolframbiacichlorid) ist.

Reihen vom Typus Wasserstoff abzuleitender Verbindungen anzunehmen haben. Aehnliche Verhältnisse bieten sich uns bei den sog. chlorkohlensauren und chlorschwefligsauren Aethern dar. Auch die chromsauren (Peligot) und die schwefelsauren (H. Rose) Chloride möchten hierher gehören.

*) Odling, Jahresber. f. 1854, S. 308.

Auf *Molybdänsäure* wirkt das Phosphorsuperchlorid ebenso wie auf die Wolframsäure, jedoch ist die Einwirkung hier viel heftiger und sie findet schon in der Kälte statt. Kurze Zeit nachdem man beide Substanzen gemischt hat, färbt sich das Gemenge blau und später violett; nach etwa zwei Minuten erhitzt sich das Gemische und es entwickeln sich dicke weifse und rothe Dämpfe. Der Rückstand ist eine rothe ölige Flüssigkeit. Bei der Destillation derselben erhält man zuerst Phosphorylchlorid, diesem folgt in Nadeln sublimirendes, gelblichweifses Molybdänacichlorid, welchem sich zuletzt ein rothes wolliges Sublimat von Molybdänbichlorid beimengt; letzteres ist wohl durch Zersetzung des Acichlorids entstanden.

Gegen *Antimonsäure* zeigt das Phosphorsuperchlorid ein von dem gegen die vorher erwähnten Säuren ganz abweichendes Verhalten. Werden beide Substanzen zusammen erwärmt — in der Kälte findet keine Einwirkung statt — so entweichen Salzsäuredämpfe, es destillirt PO_2Cl_3 über, und es findet sich Antimonsäure-Anhydrid als Rückstand. Hier tritt also nur das sog. basische Wasser in Wirksamkeit und die Reaction hat nach der Gleichung

$$2\,SbH_3O_8 + 3\,PCl_5 = Sb_2O_{10} + 3\,PO_2Cl_3 + 6\,HCl$$

statt. Wird Phosphorsuperchlorid mit Antimonsäure-Anhydrid erwärmt, so destillirt ersteres unverändert ab.

Dafs sich das PCl_5 gegen die *Borsäure* auf dieselbe Weise verhält, hat uns bereits Gerhardt (Jahresber. f. 1855, 301) gelehrt, welcher dieses Verhalten zur Darstellung von PO_2Cl_3 empfohlen hat. Auf das Anhydrid findet keine Einwirkung statt. Eben so verhält sich die *Kieselsäure*.

Was die *Phosphorsäure* betrifft, so wird weder das kalkhaltige sog. Phosphorglas, noch die syrupöse Säure, noch das Anhydrid in der Kälte von Phosphorsuperchlorid angegriffen. Beim Erwärmen ist ersteres ebenfalls völlig indifferent, die zweite wird sehr schwierig verändert, während beim Anhydrid

schon bei geringer Erwärmung Reaction eintritt, deren Resultat eine wasserklare Flüssigkeit ist. Man erhält dieselbe auch wenn man den Dampf des Chlorids über das erwärmte Anhydrid leitet. Persoz und Bloch ertheilen dieser Flüssigkeit die Formel $PCl_5 + PO_5$, geben indessen an, dafs sie einen Ueberschufs an Phosphorsuperchlorid gefunden hatten (... *altéré par une certaine quantité de chloride phosphorique.* — a. a. O. S. 88), welchen sie als Verunreinigung betrachten. Aus meinen Versuchen geht jedoch hervor, dafs obige Formel eben so wenig angenommen werden kann, als die vorhergehenden. Die entstandene Flüssigkeit ist nämlich nichts anderes als Phosphorylchlorid PO_2Cl_3, entstanden nach der Gleichung: $3\,PCl_5 + P_2O_{10} = 5\,PO_2Cl_3$ — und daher schreibt sich auch jener Ueberschufs an PCl_5. Wenn wir daran festhalten, dafs bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf ein Anhydrid PO_2Cl_3 und das Chlorid des betreffenden Säureradicals entsteht, so ist es einleuchtend, dafs hier PO_2Cl_3 als einziges Product entstehen mufste, eben so gut wie wir aus PCl_5 und S_2O_4 — PO_2Cl_3 und $S_2O_2Cl_2$ erhalten. Nachdem ich in dem Früheren dargethan habe, dafs bei dem oft erwähnten Procefs niemals eine Verbindung des Chlorids mit der Säure entsteht, betrachte ich das Resultat dieses Versuchs zugleich als Widerlegung der Berzelius'schen Ansicht über die Constitution unserer Flüssigkeit, denn es würde unlogisch sein, wenn wir annehmen wollten, dafs Phosphorsuperchlorid und Phosphorsäure gerade *hier* in dem Verhältnifs von 3 zu 2 (zu $3\,PCl_5$, $2\,PO_5$, Berzelius) nur einfach zusammenträten. Es findet hier keine Verbindung, sondern eine wechselseitige Zersetzung statt, eine Zersetzung ganz analog derjenigen, welche wir bei den früher erwähnten Säuren beobachtet haben.

Nachdem ich nun in dem Vorhergehenden gezeigt zu haben glaube, dafs die von den benannten Forschern beschrie-

benen Verbindungen keine einfachen Körper, sondern Gemenge von PO_2Cl_3 mit dem Chlorid der reagirenden Säure sind, und ferner, dafs das Phosphorsuperchlorid auf die anorganischen Anhydride in derselben Weise einwirkt, wie auf diejenigen organischer Säuren, komme ich noch zur Beschreibung eines Versuchs, welchen ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Wöhler, um vielleicht ein Dreifach-Chlorchrom zu erhalten, ausgeführt habe, nämlich des Verhaltens des Phosphorsuperchlorids zu Chromacichlorid. In der Kälte wirken beide Substanzen nicht auf einander ein. Werden sie zusammen destillirt, so entweicht Chlorgas, es bildet sich eine kleine Menge Chromchlorid, während der gröfste Theil des Acichlorids unverändert abdestillirt. Eine Bildung von Chromchlorid, wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$Cr_2O_4Cl_2 + 2\,PCl_5 = 2\,PO_2Cl_3 + 3\,Cl + 3\,crCl \quad \left(cr = \frac{2\,Cr}{3}\right)$$

findet auch statt, wenn beide Substanzen in verschlossener Röhre im Wasserbade erhitzt werden. Indessen zeigt sich hier gleichzeitig eine Reaction des gebildeten Phosphorylchlorids auf das übrige Chromacichlorid, denn beim Eröffnen der Röhre, wobei viel Chlorgas entweicht, findet man neben dem Chromchlorid noch einen Körper, welcher in seinem äufseren Ansehen und in seinen Eigenschaften völlig dem Gemenge gleich ist, welches Casselmann (diese Annalen XCVIII, 229) bei gegenseitiger Einwirkung jener zwei Substanzen erhielt. Beim Erwärmen desselben destillirt Chromacichlorid ab und zuletzt bei stärkerer Erhitzung verwandelt er sich in Chromchlorid.

Ich schliefse mit der Angabe, dafs trockenes Kohlensäuregas auf Phosphorsuperchlorid ohne Einwirkung ist. Auffallender Weise ist auch Schwefelkohlenstoff völlig indifferent dagegen; er löst das Chlorid zum Theil auf und läfst es bei langsamer Verdunstung krystallinisch zurück. Auch das Chromacichlorid ist ohne Wirkung auf Schwefelkohlenstoff.

Ueber das Thymianöl und das Thymol; nach *A. Lallemand*.

In das Januarheft dieser Annalen (Bd. CI, S. 119) wurden die Angaben aufgenommen, welche Lallemand in mehreren Aufsätzen als Resultate seiner Untersuchungen über das Thymianöl und namentlich über einen in demselben enthaltenen, als Thymol bezeichneten Bestandtheil $C_{20}H_{14}O_2$ mitgetheilt hatte. Eine ausführlichere Abhandlung Lallemand's über diesen Gegenstand*), welche seitdem erschienen ist, bringt neben einigen neuen Angaben mehrfache Berichtigungen der früheren.

Der das Thymol in dem Thymianöl begleitende Bestandtheil, das Thymen $C_{20}H_{16}$, siedet bei 160 bis 165°; es hat bei 20° das spec. Gewicht 0,868, und wirkt allerdings auf die Polarisationsebene des Lichtes ein (früher hatte Lallemand es als optisch unwirksam beschrieben), die es nach links ablenkt. Neben dem Thymen sei in dem Thymianöl auch Cymol $C_{20}H_{14}$ enthalten, welches aus der bei der fractionirten Destillation des Thymianöls zwischen 170 und 176° übergehenden Portion durch Schütteln derselben mit Schwefelsäure, die das Thymen auflöst, dargestellt werden könne.

Bezüglich der *Sulfothyminsäure*, die durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Thymol bei 50 bis 60° entsteht und deren Salze Lallemand schon früher besprochen hatte, giebt derselbe jetzt an, dafs auch die freie Säure krystallisirt erhalten werden könne und diese Krystalle die Zusammensetzung $HO, C_{20}H_{13}S_2O_7 + 2\,HO$ haben. Werde Thymol mit überschüssiger Schwefelsäure auf 240° erhitzt, so entwickele sich schweflige Säure und der zähe Rückstand gebe in Wasser gelöst und mit kohlensaurem Baryt gesättigt

---

*) Ann. chim. phys. [3] XLIX, 148.

ein leicht lösliches und zu einer gummiartigen Masse eintrocknendes Barytsalz, welches sich mit Eisenoxydsalzen dunkelviolett färbe und bei 120° getrocknet BaO, $C_{20}H_{11}S_2O_7$ sei (nur der Barytgehalt wurde bestimmt). — Werde Thymol in Essigsäurehydrat gelöst und die Lösung mit sehr concentrirter, etwas rauchende Säure enthaltender Schwefelsäure versetzt, so trete bei gelinder Erwärmung Einwirkung ein und bei dem Erkalten bilde sich ein Brei violetter Krystalle, welche durch Trocknen auf porösem Porcellan und im leeren Raume über Aetzkalk von Wasser und überschüssiger Essigsäure zu befreien seien. Nach Lallemand sind diese Krystalle *Sulfacetothyminsäure* HO, $C_{24}H_{15}S_2O_9$ und ihre Bildung erfolge entsprechend der Gleichung $2(HO, SO_3) + HO, C_4H_3O_3 + C_{20}H_{14}O_2 = HO, C_{24}H_{15}S_2O_9 + 4\ HO$. Diese Säure gebe mit Baryt und anderen Basen lösliche und krystallisirbare Salze, die bei 110° ohne Zersetzung wasserfrei werden (das Barytsalz zu BaO, $C_{24}H_{15}S_2O_9$), bei dem Kochen und raschen Eindampfen ihrer wässerigen Lösung sich aber unter Freiwerden von Essigsäure zersetzen.

Der Angabe, dafs das Thymol sich mit den fixen Alkalien verbindet und diese Verbindungen zur Darstellung des Thymols aus dem Thymianöl benutzt werden können, fügt Lallemand noch Folgendes hinzu. Diese Verbindungen sind leicht löslich in Wasser und in Alkohol; sie werden durch Salzsäure und selbst durch Kohlensäure, schon bei Einwirkung der Luft, unter Ausscheidung des Thymols zersetzt. Bei dem Ueberleiten von Thymoldämpfen über Natronkalk bei Rothglühhitze gehe auch Verbindung ohne Gasentwickelung vor sich; die entstehende Verbindung sei bei erhöhter Temperatur flüssig und erstarre bei dem Erkalten zu einer schneeartigen Masse $C_{20}H_{13}NaO_2$. Eine Auflösung der Verbindung von Thymol mit Natron gebe mit salpetersaurem Silberoxyd oder salpetersaurem Quecksilberoxyd Niederschläge, welche

nicht leicht zersetzbar seien; der Quecksilberniederschlag, welchem Lallemand die Formel $C_{20}H_{13}HgO_2, HgO$ beilegt (nur der Gehalt an Quecksilber wurde bestimmt), sei violett-grau, werde durch verdünnte Schwefelsäure oder Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, durch Salzsäure unter Ausscheidung von unverändertem Cymol zersetzt. — Wässeriges Ammoniak wirkt auf Thymol nicht ein; geschmolzenes Thymol absorbirt eine grofse Menge Ammoniakgas, welches aber bei dem Erstarren des Thymols wieder langsam entweicht.

Was die Umwandlung des Thymols in Thymoïl $C_{24}H_{16}O_4$ und das aus dem letzteren entstehende Thymoïlol $C_{24}H_{18}O_4$ und Thymeïd $C_{24}H_{17}O_4$ oder $C_{48}H_{34}O_8$ betrifft, sind die neueren Angaben Lallemand's mit den älteren übereinstimmend; den Schmelzpunkt des Thymoïlols fand er bei 145°, den Siedepunkt bei 290°. Er beschreibt noch einige weitere, von dem Thymoïl sich ableitende Substanzen. Geschmolzenes Thymoïl absorbire langsam Ammoniakgas unter Umwandlung zu einem dunkelrothen, unkrystallisirbaren, spröden, bei 100° erweichenden, in Alkohol löslichen Körper, dem *Thymoïlamid* $C_{24}H_{17}NO_2$. — Das Thymoïl absorbirt bei Gegenwart von Alkalien den Sauerstoff der Luft rasch, unter braunrother Färbung; das hierbei entstehende Product bezeichnet Lallemand jetzt als *Thymoïlsäure*. Durch nachheriges Sättigen des Alkalis mittelst Kohlensäure, Abdampfen zur Trockne und Behandeln des Rückstands mit wasserfreiem Alkohol erhalte man eine Lösung von thymoïlsaurem Kali, aus welcher Salzsäure die Säure in schmutziggelben, in Wasser nur wenig löslichen Flocken fälle. Die Thymoïlsäure sei nicht krystallisirbar; alle ihre Salze, mit Ausnahme des Blei- und des Silbersalzes, seien in Wasser löslich; das Bleisalz sei 3 PbO, $C_{48}H_{28}O_{18}$ (nur der Gehalt an Bleioxyd wurde bestimmt) und die Thymoïlsäure entstehe aus dem Thymoïl entsprechend

der Gleichung : $2\,C_{24}H_{16}O_4 + 12\,O = 3\,HO, C_{48}H_{28}O_{16} + HO$. — Im Sonnenlichte verändert sich das Thymoïl leicht, unter rother Färbung. Werde es in einem zugeschmolzenen Rohre während einiger Tage den Sonnenstrahlen ausgesetzt, so färbe es sich schwarz; bei dem Auswaschen der schwarzen Substanz mit Alkohol gehen Thymoïlol und Thymeïd in Lösung, und es bleibe eine geringe Menge eines citrongelben krystallinischen, in Wasser, in Alkohol und in Alkalien unlöslichen, in Aether wenig löslichen Pulvers zurück, welches bei 190° ohne Zersetzung schmelze und der Formel $C_{24}H_{16}O_6$ entsprechend zusammengesetzt sei; Lallemand bezeichnet dieses Product als *Oxythymoïl*.

Von den neueren Angaben Lallemand's über die Nitro-Substitutionsproducte des Thymols ist dem früher Mitgetheilten nur hinzuzufügen, dafs die Dinitrothyminsäure und die Trinitrothyminsäure bei dem Erwärmen mit Alkohol und Schwefelsäure leicht Aetherarten bilden. Die Aether der beiden Säuren sind bei gewöhnlicher Temperatur fest.

Bezüglich der Einwirkung von Chlor auf Thymol giebt Lallemand jetzt specieller Folgendes an. Trockenes Chlorgas wirke auf Thymol schon im diffusen Lichte lebhaft ein, unter Wärmeentwickelung, Schmelzung der Masse, rother Färbung die dann wieder allmälig verschwinde, und reichlicher Entwickelung von Chlorwasserstoff. Vermeide man eine allzu grofse Erwärmung und unterbreche die Einwirkung des Chlors, wenn das Thymol um ⅔ seines Gewichts zugenommen hat, so bilden sich in der Masse manchmal gelbliche Nadeln von dreifach-gechlortem Thymol $C_{20}H_{11}Cl_3O_2$, welche durch Auspressen von der sie umgebenden Flüssigkeit zu befreien und aus einer Mischung von Aether und Alkohol umzukrystallisiren seien. So dargestellt bilde das dreifach-gechlorte Thymol citrongelbe schiefe rhombische Prismen; es sei unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol; es schmelze bei 61°

und zersetze sich gegen 180°. Durch concentrirte Schwefelsäure werde das dreifach-gechlorte Thymol bei 100° zu einem farblosen Oele umgewandelt, das bei dem Erkalten erstarre; durch Auspressen dieses Products, Lösen desselben in wässerigem Kali und Ausfällen mittelst Salzsäure erhalte man es in weifsen seideglänzenden Flocken, welche bei 45° schmelzen, gegen 250° ohne Zersetzung überdestilliren und nach Lallemand's Angabe auch der Zusammensetzung nach mit dem dreifach-gechlorten Phenol übereinstimmen. — Hinsichtlich des bei längerer Einwirkung des Chlors auf Thymol sich bildenden fünffach-gechlorten Phenols $C_{20}H_9Cl_5O_2$ *) wiederholt Lallemand, was die Eigenschaften dieser Verbindung betrifft, im Wesentlichen seine früheren Angaben (die Krystallform giebt er jetzt nicht als mit der des Thymols, sondern als mit der des dreifach-gechlorten Thymols übereinstimmend an), aber über die Zersetzung derselben bei dem Erhitzen berichtigt er das früher Mitgetheilte sehr wesentlich. Er hatte angegeben (diese Annalen CI, 123 ff.), bei dem Erhitzen bis 200° entwickele sich neben Chlorwasserstoff ein als *Biformen* bezeichneter Kohlenwasserstoff C_4H_8, während ein fester Körper sich verdichte und ein kohliger Rückstand bleibe, und er hatte eine Reihe von Verbindungen besprochen, die sich von dem Biformen ableiten. Wie Lallemand jetzt angiebt, war seine frühere Analyse dieses Kohlenwasserstoffs unrichtig, und ist derselbe Propylengas C_6H_6; die früher als von C_4H_8 sich ableitend beschriebenen Verbindungen seien von C_6H_6 sich ableitende. Der bei dem Erhitzen

*) Ein entsprechend zusammengesetztes Brom-Substitutionsproduct entstehe nach Lallemand bei der Einwirkung von Brom auf Thymol im Sonnenlicht; dasselbe könne aus Aether krystallisirt erhalten werden, schmelze erst bei ziemlich hoher Temperatur und zersetze sich dann unter Entwickelung von Bromwasserstoff, ohne dafs diesem ein Kohlenwasserstoff beigemischt sei.

von unreinem fünffach-gechlortem Thymol, wie dasselbe durch Einwirken von überschüssigem Chlor auf Thymol im diffusen Licht und mehrstündiges Aussetzen des Products an das Licht erhalten wird, sich verdichtende feste Körper ist auch nach Lallemand's neueren Angaben $C_{14}H_5Cl_3O_2$ (früher als dreifach-gechlortes Benzinol, jetzt als dreifach-gechlortes Toluenol bezeichnet; Lallemand theilt noch mit, dafs sich diese Verbindung dem homologen dreifach-gechlorten Phenol ganz analog verhalte und mit Kali und Ammoniak krystallisirbare Verbindungen bilde), und die zugleich mit ihm auftretende Flüssigkeit zweifach-gechlortes Cumol $C_{18}H_{10}Cl_2$; bei der Zersetzung von reinem fünffach-gechlorten Thymol wurde an der Stelle von $C_{14}H_5Cl_3O_2$ das vierfach-gechlorte Benzinol oder Toluenol $C_{14}H_4Cl_4O_2$ mit den früher angegebenen Eigenschaften erhalten. Die Entstehung dieser Zersetzungsproducte des fünffach-gechlorten Thymols (mit Ausnahme des zweifach-gechlorten Cumols) sucht Lallemand jetzt zu erklären durch die Gleichungen:

$$2\,C_{20}H_9Cl_5O_2 = C_{14}H_5Cl_3O_2 + C_6H_6 + 7\,ClH + 2\,CO + 18\,C$$

$$2\,C_{20}H_9Cl_5O_2 = C_{14}H_4Cl_4O_2 + C_6H_6 + 6\,ClH + CH_2 + 2\,CO + 17\,C.$$

Bestimmung des Theïngehalts des Guarana;

von *J. Stenhouse*.

Das Guarana ist bekanntlich eine Art Chocolade, welche von den Eingeborenen in Para und anderen Districten Brasiliens aus den Früchten der *Paullinia sorbilis* bereitet und von ihnen vielfach sowohl zu einem erfrischenden Getränke als auch als Heilmittel gegen Dyssenterie und ähnliche Krankheiten gebraucht wird.

Dass Thein in dem Guarana enthalten ist, wurde bereits vor einer Reihe von Jahren von Theodor Martius entdeckt, und das von ihm gefundene Resultat wurde später von Berthemot, Dechastelus und C. Jobst bestätigt.

Da indessen keiner dieser Chemiker das Thein in dem Guarana quantitativ bestimmt hat, schien es mir ein gewisses Interesse zu haben, diese Lücke auszufüllen, namentlich da ich früher den Theingehalt aller anderen Substanzen, von welchen man weiss, dass sie dieses Alkaloïd enthalten, bestimmt hatte. Die Güte meines Freundes J. Miers, welcher durch seine Reisen in Brasilien bekannt ist, setzte mich kürzlich in den Stand, das Guarana einer nochmaligen Untersuchung zu unterziehen.

Das von Herrn Miers erhaltene Stück Guarana war etwa 7½ Zoll lang und 1¼ Zoll dick; es wog nahezu ⅝ Pfund. Es hatte eine rauhe Oberfläche, dunkelbraune Farbe, war geruchlos und zeigte einen etwas schaligen Bruch.

25 Grm. von diesem Guarana wurden fein gepulvert und mit 1 Quart destillirtem Wasser während einiger Zeit gekocht. Nach dem Erkalten wurde basisch-essigsaures Bleioxyd in geringem Ueberschusse zugesetzt, wobei ein voluminöser bräunlich-rother Niederschlag sich ausschied. Dieser wurde wiederholt mit heissem Wasser digerirt, und das klare Filtrat alsdann mit Schwefelwasserstoff behandelt bis alles Blei gefällt war. Die vom Schwefelblei getrennte klare Flüssigkeit wurde im Wasserbade zur Trockne abgedampft, der Rückstand in einer geringen Menge siedenden Alkohols gelöst und die Lösung filtrirt; als das Filtrat nahezu zur Trockne verdunstet war, schieden sich gelbliche Krystalle aus. Diese wurden zwischen Fliesspapier ausgepresst und aus Weingeist umkrystallisirt, wodurch sie vollkommen farblos erhalten wurden. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbad wogen sie 1,260

Grm., was für die angewendeten 25 Grm. Guarana 5,04 pC. ausmacht.

Eine zweite Bestimmung, für welche 14 Grm. Guarana angewendet wurden, gab 0,715 Grm., entsprechend 5,1 pC.

Im Mittel dieser beiden Bestimmungen beträgt der Theïngehalt des Guarana's 5,07 pC.

Aufser dem Theïn enthält das Guarana noch eine farbstoffartige Substanz, die anscheinend dem Gerbstoff in der Cinchona-Rinde analog ist, und ein Fett, welches, wie das in der Chocolade enthaltene, bei dem Aufbewahren nicht ranzig zu werden scheint.

Die folgende Uebersicht zeigt, dafs unter allen theïnhaltigen Substanzen das Guarana am reichsten an dieser Base ist :

Guarana enthält	5,07	pC.	Theïn
Guter schwarzer Thee	2,13	„	„
Schwarzer Thee von Kemaou in Ostindien	1,97	„	„
Verschiedene Proben Kaffee	0,8-1,0	„	„
Getrocknete Kaffeeblätter von Sumatra	1,26	„	„
Paraguay-Thee, von Ilex paraguayensis	1,20	„	„

Ueber einige Destillationsproducte der Boghead-Kohle;

nach *C. G. Williams.*

Wie Williams*) in einer vorläufigen Anzeige seiner Untersuchungen über einige Destillationsproducte der s. g.

*) Chem. Gaz. 1857, 19 u. 95.

Boghead-Cannelkohle mittheilt, enthält das aus dieser Substanz durch Destillation derselben bei schwacher Hitze erhaltene Oel Kohlenwasserstoffe, welche mit den isolirten Alkoholradicalen identisch sind. Dieses Oel siedete bei 143° C. und zeigte bei 15°,5 das spec. Gewicht 0,750. Durch Behandeln desselben mit rauchender Salpetersäure oder einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure, wobei ein Theil der Flüssigkeit verändert wird, während ein anderer unverändert aufschwimmt, Abgiefsen des letzteren, Waschen mit wässerigem Alkali, Trocknen durch Zusammenstellen mit festem Aetzkali, Rectificiren über Natrium und oft wiederholte fractionirte Destillationen liefsen sich folgende Substanzen erhalten : *Propyl* $C_{12}H_{14}$, eine farblose, leicht bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit; Siedepunkt 68° C.; spec. Gewicht 0,6745 bei 18°; Dampfdichte 2,96 (für eine Condensation auf 4 Volume berechnet sich 2,97). *Butyl* $C_{16}H_{18}$; Siedepunkt 119°; spec. Gewicht 0,6945 bei 18°; Dampfdichte 3,88 (berechnet 3,94). *Amyl* $C_{20}H_{22}$; Siedepunkt 159°; spec. Gewicht 0,7365 bei 18°; Dampfdichte 4,93 (berechnet 4,91). *Caproyl* $C_{24}H_{26}$; Siedepunkt 202°; spec. Gewicht 0,7568 bei 18°; Dampfdichte 5,83 (berechnet 5,87).

Ueber eine neue Bereitungsweise des Anilins aus Nitrobenzol.

Es lag nahe, die reducirende Wirkung, welche die arsenige Säure bei Gegenwart von Alkali auf Kupferoxyd und Silberoxyd*) ausübt, auch auf gewisse organische Verbin-

*) Diese Annalen CI, 363.

dungen anzuwenden. Bei dem Nitrobenzol, mit dem ich zunächst den Versuch machte, hat sie sich vollkommen bestätigt. Digerirt man dasselbe in einer Retorte unter häufigem Umschütteln einige Zeit mit einer Auflösung von arseniger Säure in starker Natronlauge, oder läfst dasselbe zu der erhitzten Lauge durch eine Eingufsröhre tropfenweise zufliefsen, so erhält man es in Anilin verwandelt, welches überdestillirt und durch Sättigen mit einer Lösung von Oxalsäure in Alkohol leicht rein zu erhalten ist. Es soll nun auch das Verhalten anderer Nitroverbindungen versucht werden.

W.

Eine zweite Oxydationsstufe des Siliciums.

Die Herren H. Buff und F. Wöhler, gemeinschaftlich mit Untersuchungen über das Verhalten des Aluminiums zum electrischen Strom beschäftigt, haben ein an der Luft selbstentzündliches Gas und eine neue Oxydationsstufe des Siliciums, so wie deren entsprechende Chlorverbindung entdeckt, — Körper, die sowohl an und für sich durch ihre Eigenschaften als durch den Umstand merkwürdig sind, dafs sie die Frage in Betreff des wahren Atomgewichts des Siliciums wahrscheinlich entscheiden werden.

D. R.

Ausgegeben den 23. April 1857.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CII. Bandes zweites Heft.

Ueber das Verhalten des Bittermandelöls zum Sauerstoff;

von *C. F. Schönbein.*

Die Beantwortung der Frage, ob der gewöhnliche Sauerstoff als solcher mit irgend einer Materie chemisch vergesellschaftet werden könne, oder ob derselbe immer im ozonisirten Zustande sich befinden müsse, damit er mit anderen Stoffen verbindbar sei, ist für die theoretische Chemie von nicht geringer Wichtigkeit.

Schon seit Jahren suche ich darzuthun, dafs den Oxydationen, welche der atmosphärische Sauerstoff oder O überhaupt scheinbar als solcher (in so vielen Fällen selbst bei gewöhnlicher Temperatur) bewerkstelligt, die Ozonisation dieses Elementes als eine Conditio sine qua non derselben vorausgehe, und es ist von mir als einer der Hauptgründe für diese Annahme das Verhalten des Phosphors zum gewöhnlichen Sauerstoff geltend gemacht worden, von welchem letztern Körper ich gezeigt habe, dafs alle die Umstände, welche dessen Ozonisation verhindern, auch die langsame Verbrennung des Phosphors hemmen, und umgekehrt Alles, was die Ozonisation von O begünstigt, auch die Oxydation des Phosphors befördert. (Man sehe unter Anderen in diesen Annalen LXXXIX, 257 meinen Aufsatz : „Ueber die verschiedenen Zustände des Sauerstoffes".)

Ich glaube ferner an einer Anzahl organischer Materien, namentlich an den Camphenölen, nachgewiesen zu haben, dafs sie ähnlich dem Phosphor sich verhalten, d. h. erst den gewöhnlichen Sauerstoff ozonisiren und dann von diesem $\overset{o}{O}$ oxydirt werden.

Da aber die Zahl der Thatsachen sicherlich nicht genug gehäuft werden kann, aus welchen eine von den bisherigen Vorstellungen so stark abweichende Folgerung gezogen werden soll, es überdiefs auch höchst wünschenswerth ist, dafs derartige Thatsachen so augenfällig und unzweideutig als möglich seien, so geht schon längst mein Bemühen dahin, eine organische Materie aufzufinden, an welcher die Richtigkeit meiner Annahme in einfachster und anschaulichster Weise sich zeigen liefse.

Und ich habe mich ganz geflissentlich nach einer derartigen Substanz umgesehen, weil auf dem organischen Gebiete die scheinbar durch den atmosphärischen Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur bewerkstelligten Oxydationen so recht eigentlich zu Hause sind, wie uns hiervon die Verwesung und thierische Respiration die grofsartigsten Beispiele liefern.

Ich glaube nun eine Materie der gesuchten Art gefunden zu haben und erlaube mir im Nachstehenden die Ergebnisse meiner Untersuchungen über das Verhalten der fraglichen Substanz vorzulegen.

Von dem Bittermandelöl, dessen chemische Natur uns Liebig und Wöhler aufgeschlossen haben, ist längst bekannt, dafs es schon bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und dadurch zu Benzoësäurehydrat oxydirt wird.

Hat nun meine Annahme Grund, dafs O erst in $\overset{o}{O}$ übergeführt sein müsse, damit es zu oxydiren vermöge, so wird

auch die Umwandlung des Bittermandelöls in Benzoësäure nicht durch gewöhnlichen — sondern durch ozonisirten Sauerstoff bewerkstelligt, d. h. geht auch in diesem Falle die Ozonisation von O der Oxydation des Benzoylwasserstoffes voraus.

Dafs dem wirklich so ist, werden, denke ich, die nachstehenden Angaben zur vollen Genüge zeigen, und um diesen Beweis zu führen, wird mir obliegen, darzuthun, dafs der Sauerstoff im Augenblicke, wo er das Bittermandelöl zu Benzoësäurehydrat oxydirt, das Vermögen besitzt, auch diejenigen Oxydationswirkungen hervorzubringen, welche nur der ozonisirte, nicht aber der gewöhnliche Sauerstoff zu bewerkstelligen vermag.

Zu den Merkmalen, welche den ozonisirten Sauerstoff vorzugsweise kennzeichnen, gehört, wie wohl bekannt, seine Fähigkeit, schon in der Kälte Jod aus dem Jodkalium abzuscheiden (daher den Jodkaliumkleister zu bläuen), das Guajakharz blau zu färben, das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau zu Isatin zu oxydiren und mit den Manganoxydulsalzen Mangansuperoxyd zu erzeugen.

Schüttelt man dünnen, mit Jodkalium versetzten Stärkekleister, sei es im Lichte, sei es im Dunkeln auch noch so lange mit gewöhnlichem Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft zusammen, so wird er sich nicht im Mindesten bläuen. Wird zu solchem Kleister Bittermandelöl gefügt unter völligem Ausschlusse von O, so bläut sich begreiflicher Weise dieses Gemenge ebenfalls nicht und eben so wenig tritt Bläuung auch bei Anwesenheit von O ein, falls die mit einander in Berührung gesetzten Substanzen in völliger Dunkelheit gehalten werden. Ganz anders aber verhält sich die Sache unter der Mitwirkung des Lichtes.

Dünner jodkaliumhaltiger Stärkekleister mit atmosphärischer Luft und verhältnifsmäfsig sehr kleinen Mengen Bitter-

mandelöls zusammen geschüttelt, wird sich schon im zerstreuten Lichte bläuen, und zwar um so rascher, je lebhafter das Schütteln und je stärker die Beleuchtung. Die besagte Operation im unmittelbaren Sonnenlichte vorgenommen, führt schon in wenigen Secunden die tiefste Bläuung des Kleisters herbei.

Etwas dicker auf Papier ausgestrichener Jodkaliumkleister mit einigen Tropfen Bittermandelöls benetzt, färbt sich in völliger Dunkelheit nicht, während er sich im unmittelbaren Sonnenlicht ziemlich rasch bläut. Ein feuchter Streifen ozonoscopischen Papiers in einer mit reinem Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft gefüllten Flasche aufgehangen, deren Boden mit Bittermandelöl bedeckt ist, erscheint noch nach Wochen ungefärbt, falls man das Gefäfs in vollkommener Dunkelheit gehalten, während das besagte Papier sich bläut, langsamer im zerstreuten, rascher im unmittelbaren Sonnenlichte.

Mit der rascheren oder langsameren Bläuung des Jodkaliumkleisters geht aber die Schnelligkeit oder Langsamkeit der Bildung von Benzoësäure Hand in Hand : unter sonst gleichen Umständen findet nämlich die Oxydation des Bittermandelöls im unmittelbaren Sonnenlichte viel rascher als im zerstreuten statt, und in der Dunkelheit erfolgt sie nur mit äufserster Langsamkeit, wenn sie überhaupt unter diesen Umständen Platz greifen sollte. Von zwei gleichen Portionen Oels unter möglichst gleiche Umstände gebracht, die Eine aber in völligem Dunkel gehalten, die Andere der Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichtes ausgesetzt, war die Letztere in wenigen Stunden zu Benzoësäurehydrat oxydirt, während hiervon in Ersterer noch keine Spur nachgewiesen werden konnte.

Die erwähnte Bläuung des Jodkaliumkleisters rührt selbstverständlich von Jod her, welches aus dem Jodsalz ausge-

schieden wird, und da diefs der gewöhnliche Sauerstoff nicht zu thun vermag, wohl aber der ozonisirte, so mufs in Betracht, dafs bei unserem Versuche nur O in Anwendung kommt, dieser Sauerstoff unter dem gedoppelten Einflusse des Lichtes und Bittermandelöls in $\overset{o}{O}$ übergeführt werden, welches $\overset{o}{O}$ zwischen Benzoylwasserstoff und Jodkalium sich theilend, jenes zu Benzoësäure oxydirt und aus dem genannten Salze Jod abscheidet. Ich glaube daher schon aus den angeführten Thatsachen den Schlufs ziehen zu dürfen, dafs der Oxydation des Bittermandelöls die Ozonisation des gewöhnlichen Sauerstoffs vorausgehe, gerade so, wie diefs auch bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft oder bei der unter gleichen Umständen erfolgenden Oxydation des Terpentinöls der Falls ist. Es werden aber weiter unten noch andere Thatsachen angeführt werden, welche nach meinem Dafürhalten über die Richtigkeit der von mir gezogenen Folgerung nicht den geringsten Zweifel übrig lassen und als Demonstratio ad oculos gelten können.

Frische Guajaktinctur färbt sich nicht, wie lange man sie auch im Dunkeln mit reinem Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft schütteln mag, eine an Guajak arme Harzlösung bläut sich zwar unter diesen Umständen im unmittelbaren Sonnenlichte, jedoch nur äufserst schwach; fügt man aber derselben nur kleine Mengen Bittermandelöls zu, so färbt sie sich bei lebhaftem Schütteln schon im zerstreuten Lichte bald tief blau und sehr rasch in der Sonne, woraus erhellt, dafs unter gleichen Umständen die Guajaktinctur dem Jodkaliumkleister ganz ähnlich sich verhält.

Bekanntlich besitzt auch das Terpentinöl die Eigenschaft, unter Lichteinflufs den gewöhnlichen Sauerstoff zu ozonisiren, zu gleicher Zeit aber auch das Vermögen dieses $\overset{o}{O}$ bis zu

einer beträchtlichen Menge in sich anhäufen zu lassen und mit ihm als solchem bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit vergesellschaftet zu bleiben; woher es eben kommt, dafs das ozonisirte Terpentinöl als kräftig oxydirendes Agens sich verhält, d. h. das in ihm vorhandene $\overset{o}{O}$ leicht auf andere oxydirbare Substanzen übertragen läfst.

Es übertrifft jedoch das ozonisirende Vermögen des Bittermandelöls bei weitem dasjenige des Terpentinöls, wie schon daraus vermuthet werden kann, dafs unter sonst gleichen Umständen der Benzoylwasserstoff zu Benzoësäurehydrat viel rascher, als das Terpentinöl zu Harz u. s. w. sich oxydirt; denn wie man sogleich sehen wird, folgen sich im Bittermandelöl Ozonisation und Oxydation einander gleichsam auf dem Fufse nach.

Trotz dieses Umstandes läfst sich aber nachweisen, dafs beide Vorgänge nicht gleichzeitig stattfinden, sondern die Oxydation des Oels noch durch einen merklichen Zeitraum von der ihr vorausgehenden Ozonisation des Sauerstoffs getrennt ist.

Wendet man ein Bittermandelöl an, welches bei Ausschlufs von Sauerstoffgas die Guajaktinctur ungefärbt läfst und schüttelt man ein solches Oel selbst im zerstreuten Lichte nur zwanzig bis dreifsig Secunden lang mit atmosphärischer Luft lebhaft zusammen, so wird es die Eigenschaft erlangt haben, für sich allein die Guajaktinctur wie auch den Jodkaliumkleister tief und augenblicklich zu bläuen. Läfst man aber das so beschaffene Oel unter völligem Ausschlusse von atmosphärischer Luft selbst über, so wird es schon nach kurzer Zeit (einer Stunde etwa) sein Bläuungsvermögen ein gebüfst haben, um es natürlich bei erneuertem Schütteln mit beleuchtetem Sauerstoff sofort wieder zu gewinnen.

Diese Thatsachen zeigen, dafs unter dem Einflusse des Lichtes das Bittermandelöl rasch sich ozonisirt und $\overset{o}{O}$ noch als solches, d. h. im thätigen oder übertragbaren Zustand zu enthalten vermag, es erhellt aber auch aus den gleichen Thatsachen, dafs dieser ozonisirte Sauerstoff als solcher nicht lange mit dem Benzoylwasserstoff vergesellschaftet bleiben kann, sondern nach meinen Beobachtungen selbst bei einigen Graden unter Null ziemlich rasch zur Bildung von Benzoësäurehydrat verwendet wird.

In einer meiner letzten der Münchener Academie mitgetheilten Arbeiten habe ich der Thatsache erwähnt, dafs selbst das noch so stark mit $\overset{o}{O}$ beladene Terpentinöl für sich allein die Guajaktinctur nicht zu bläuen vermöge, diefs aber unter dem Einflusse der Blutkörperchen thue. Nach meinen Erfahrungen kann auch das Bittermandelöl auf kurze Zeit solchen Sauerstoff enthalten, der nur unter Mitwirkung von Blutkörperchen auf das gelöste Guajak sich werfen läfst. Zeigt das im Lichte mit atmosphärischer Luft geschüttelte Oel das Vermögen, für sich allein die Guajaktinctur zu bläuen, so warte man ab, bis es diese Reaction entweder nur äufserst schwach, oder auch gar nicht mehr hervorbringt; fügt man nun zu einem Gemische solchen Oeles mit Guajaklösung einige Tropfen Blutkörperchenlösung, so wird sich die Flüssigkeit augenblicklich bläuen. Bei noch längerem Zuwarten fällt diese Reaction schwächer aus und nach einiger Zeit vermag das von der Luft völlig ausgeschlossen gebliebene Oel auch unter Beisein von Blutkörperchen nicht mehr zu bläuen, was beweist, dafs es nun keinen übertragbaren Sauerstoff mehr enthält. Nach diesen Angaben brauche ich kaum mehr ausdrücklich zu bemerken, dafs Bittermandelöl, welches für sich allein schon die Guajaktinctur bläut, unter Mitwirkung der

Blutkörperchen eine noch tiefere und raschere Bläuung der Harzlösung verursacht.

Durch Indigotinctur gebläutes Wasser mit O oder atmosphärischer Luft geschüttelt, entfärbt sich selbst im unmittelbaren Sonnenlichte nur äufserst langsam; ist aber der gefärbten Flüssigkeit einiges Bittermandelöl beigemengt, so findet unter diesen Umständen eine ziemlich rasche Zerstörung des gelösten Indigoblaues statt, welche Substanz gerade so, wie durch ozonisirten Sauerstoff selbst, zu Isatin oxydirt wird.

Eine Unze Wassers durch Indigotinctur beinahe bis zur Undurchsichtigkeit gebläut und mit einigen Tropfen Bittermandelöls vermischt, war bei ununterbrochenem Schütteln in einer nicht sonderlich kräftigen Sonne schon nach sieben Minuten vollständig entbläut. Feuchte, mittelst Indigolösung gefärbte Papierstreifen in einer lufthaltigen Flasche aufgehangen, deren Boden mit Bittermandelöl bedeckt ist, bleiben in der Dunkelheit völlig unverändert, bleichen sich aber, wenn beleuchtet, vollständig aus, und zwar um so rascher, je gröfser die Stärke des einwirkenden Lichtes.

Aus den zuletzt mitgetheilten Thatsachen geht hervor, dafs der unter dem Einflufs des Bittermandelöls und des Lichts stehende gewöhnliche Sauerstoff gerade so auf das gelöste Indigoblau einwirkt, wie diefs der ozonisirte Sauerstoff für sich allein thut.

Ich habe zu seiner Zeit gezeigt, dafs ein specifisches Reagens auf den freien ozonisirten Sauerstoff die Manganoxydulsalze und namentlich das Sulfat seien, mit deren Basis $\overset{o}{O}$ Mangansuperoxyd erzeugt, was bekanntlich der gewöhnliche Sauerstoff durchaus nicht zu thun vermag. Daher kommt es, dafs aus einer wässerigen Lösung des letztge-

nannten Salzes beim Schütteln mit ozonisirtem Sauerstoff sich bräunliche Flimmerchen von Mangansuperoxydhydrat ausscheiden, oder mit der gleichen Lösung auf Papier Geschriebenes sichtbar wird, wenn man dasselbe in ozonisirte Luft bringt. Schüttelt man gelöstes Mangansulfat mit einigem Bittermandelöl und atmosphärischer Luft lebhaft zusammen, so bräunt sich nach einiger Zeit die Flüssigkeit schon im zerstreuten Lichte, welche Färbung von gebildetem Mangansuperoxydhydhydrat herrührt. Hängt man mit Mangansulfatlösung beschriebenes Papier in einer durch zerstreutes Licht beleuchteten und lufthaftigen Flasche auf, deren Boden mit Bittermandelöl bedeckt ist, so kommt allmälig (im Laufe einiger Tage) eine bräunliche Schrift zum Vorschein ganz gleich derjenigen, welche auf demselben Papier der ozonisirte Sauerstoff sichtbar machen würde. Im unmittelbaren Sonnenlichte erscheint unter den erwähnten Umständen die Manganschrift schon im Laufe weniger Stunden, verschwindet jedoch aus mir unbekannten Ursachen wieder bei längerem Verweilen in mit Bittermandelöldampf geschwängerter atmosphärischer Luft.

Wie aus den voranstehenden Angaben hervorgeht, erlangt der unter dem Einflusse des Bittermandelöls und des Lichtes stehende gewöhnliche Sauerstoff ganz und gar dieselben Eigenschaften, welche als durchaus characteristische dem ozonisirten Sauerstoff zukommen, wefshalb ich auch nicht anstehe, aus dieser Gleichheit des chemischen Verhaltens beider Sauerstoffarten auf die Gleichheit ihrer chemischen Zustände zu schliefsen, d. h. anzunehmen, dafs O wie durch den Phosphor so auch durch das Bittermandelöl in $\overset{o}{O}$ übergeführt werde.

Und da obigen Angaben gemäfs in dem mit O geschüttelten Bittermandelöl noch $\overset{o}{O}$ als solches sich nachweisen läfst,

dieses O aber schnell verschwindet, indem es zur wirklichen Oxydation des Benzoylwasserstoffs verbraucht wird, so können wir wohl auch kaum umhin, anzunehmen, dafs aller in das Oel tretende gewöhnliche Sauerstoff erst in $\overset{o}{O}$ übergeführt werde und dieses allein es sei, welches später das Bittermandelöl zu Benzoësäure oxydire.

Wenn aber der bei gewöhnlicher Temperatur erfolgenden Oxydation des Phosphors, der Camphenöle, des Aethers und des Benzoylwasserstoffs eine solche Zustandsveränderung (Allotropie) des gewöhnlichen Sauerstoffs erfahrungsgemäfs vorangeht, ist es nicht als eine an Gewifsheit grenzende Wahrscheinlichkeit zu betrachten, dafs bei allen übrigen scheinbar durch gewöhnlichen Sauerstoff unmittelbar bewerkstelligten Oxydationen eine solche allotrope Modification dieses Elements vorausgehe und dieselbe eine Grundbedingung für die chemische Verbindungsfähigkeit des gewöhnlichen Sauerstoffes sei? Ich stehe nicht an, diese Frage im bejahenden Sinne zu beantworten, und zweifle defshalb auch keinen Augenblick daran, dafs früher oder später diese Annahme als ein allgemeiner Erfahrungssatz gelten wird. — Der Umstand, dafs es manche Oxydationsfälle giebt, bei welchen die ihnen vorangehende Ozonisation des gewöhnlichen Sauerstoffes nicht in der Art sich nachweisen läfst, wie diefs bei der langsamen Oxydation des Phosphors, Benzoylwasserstoffes, Terpentinöls u. s. w. so leicht geschehen kann, beweist, wie mir scheint, ganz und gar nicht, dafs in jenen Fällen die Allotropie von O nicht stattfinde, d. h. der gewöhnliche Sauerstoff als solcher die Oxydation bewerkstellige.

Die Unmöglichkeit, das Vorhandensein von $\overset{o}{O}$ nachzuweisen, kann seinen Grund ganz einfach in der grofsen Schnelligkeit haben, mit welcher Ozonisation und Oxydation

sich einander folgen, so dafs es den Anschein hat, als ob die beiden Vorgänge gleichzeitig stattfänden.

In dieser Beziehung ist das verschiedenartige Verhalten des Terpentinöls und des Benzoylwasserstoffs sehr belehrend. Ersteres vermag, wie wohl bekannt, O in $\overset{o}{O}$ überzuführen und mit diesem $\overset{o}{O}$ als solchem längere Zeit (Monate, ja Jahre lang) in der Kälte vergesellschaftet zu bleiben, weil unter diesen Umständen der ozonisirte Sauerstoff nur sehr langsam auf das mit ihm verbundene Oel wirklich oxydirend einwirkt. Defshalb läfst sich auch das Terpentinöl bei niedrigen Temperaturen verhältnifsmäfsig so stark mit $\overset{o}{O}$ beladen und kann ihm dieses $\overset{o}{O}$ durch oxydirbare Materien so leicht wieder entzogen werden.

Das Bittermandelöl läfst sich nach obigen Angaben allerdings noch viel leichter und rascher als das Terpentinöl mittelst gewöhnlichen Sauerstoffes ozonisiren, und es kann auch das in ihm vorhandene $\overset{o}{O}$ durch Jodkaliumkleister oder Guajaktinctur noch nachgewiesen werden; allein dieser ozonisirte Sauerstoff wird so rasch zur Oxydation des Benzoylwasserstoffes verwendet, dafs man selbst bei niedrigen Temperaturen nicht zu lange warten darf, um ihn noch als solchen im Oel anzutreffen.

Würde im Bittermandelöl die Oxydation der Ozonisation noch viel rascher folgen, d. h. fielen diese beiden Vorgänge der Zeit nach noch viel näher zusammen, als diefs in Wirklichkeit geschieht, so sieht man leicht ein, dafs es den Anschein haben müfste, als ob der gewöhnliche Sauerstoff als solcher das Bittermandelöl zu Benzoësäurehydrat oxydire und dieser chemischen Action die Ozonisation jenes Elementes nicht vorausginge.

Das Stibäthyl und ähnliche Verbindungen der Alkohol-

radicale mit metallischen Stoffen, welche Verbindungen bekanntlich selbst bei niedrigen Temperaturen scheinbar durch gewöhnlichen Sauerstoff so rasch oxydirt werden, liefern ein schlagendes Beispiel dieser Art; denn in ihnen läfst sich kein $\overset{o}{O}$ als solches anhäufen, weil die Ozonisation von O und die Oxydation des Stibäthyls u. s. w. so schnell auf einander folgen, dafs beide Vorgänge als gleichzeitige erscheinen.

Durch die Anwendung eines kleinen Kunstgriffes ist es jedoch leicht, zu zeigen, dafs auch in diesem Falle die Ozonisation des gewöhnlichen Sauerstoffes der Oxydation des Stibäthyls u. s. w. vorangeht. Zu diesem Behufe braucht man blofs in verdünnte Indigotinctur einige Tropfen jener Verbindung einzuführen und das Gemenge mit gewöhnlichem Sauerstoff oder atmosphärischer Luft zu schütteln, unter welchen Umständen das gelöste Indigoblau gerade so zerstört wird, als ob dasselbe mit Phosphor oder Bittermandelöl und O, oder auch mit blofsem $\overset{o}{O}$ in Berührung gesetzt worden wäre. Der durch das Stibäthyl ozonisirte Sauerstoff theilt sich unter den erwähnten Umständen zwischen diesem Radical und dem Indigoblau, letzteres zu Isatin oxydirend.

Bei diesem Anlasse bringe ich noch die von mir schon vor Jahren ermittelten Thatsachen in Erinnerung, welche zu der im Eingange dieser Mittheilung aufgestellten Frage in nächster Beziehung stehen und denen gemäfs eine Reihe schon bei gewöhnlicher Temperatur in der atmosphärischen Luft sich oxydirender Substanzen fähig sind, die ihnen beigemengte Indigotinctur zu zerstören, wie z. B. die Weinsäure, das Leinöl, die Oelsäure, gewöhnlicher Wein, Bier u. s. w. Es wirken somit diese Materien, wenn auch dem Grade nach schwächer, doch der Art nach wie der in der atmosphärischen Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur sich oxydirende Phosphor, der Benzoylwasserstoff, das Terpentinöl,

das Stibäthyl u. s. w., und natürlich führen auch diese Thatsachen zu dem gleichen Schlusse, welchen wir aus den oben erwähnten Erscheinungen gezogen haben, zu dem Schlusse nämlich, dafs die Ozonisation des gewöhnlichen Sauerstoffes jeder scheinbar durch ihn bewerkstelligten Oxydation vorausgehe.

Zum Schlusse sei mir gestattet, an die voranstehende Mittheilung noch einige Bemerkungen zu knüpfen, von welchen ich glaube, dafs sie sich gleichsam von selbst uns aufdringen, wenn wir die weiter oben besprochenen, wie überhaupt die in der neuesten Zeit ermittelten und auf die verschiedenen Zustände des Sauerstoffes sich beziehenden Thatsachen einer unbefangenen Betrachtung unterwerfen.

Der ungeheureren Massenhaftigkeit und allgemeinen Verbreitung des Sauerstoffes halber würde offenbar das Bestehen so vieler oxydirbaren Materien in der atmosphärischen Luft eine Unmöglichkeit sein, wäre jener elementare Körper in dem normalen Zustande seines Vorkommens der chemischen Verbindung leicht fähig : es müfsten die meisten Stoffe einfacher und zusammengesetzter Art in diesem Sauerstoffmeere rasch sich oxydiren, und könnte namentlich von dem Bestande einer organischen Welt, wie die vorhandene ist, der Oxydirbarkeit ihres Materiales wegen, durchaus keine Rede sein.

Da aber der heutige Haushalt der Natur es durchaus auch wieder erfordert, dafs der atmosphärische Sauerstoff in die mannichfaltigste Wechselwirkung mit einer grofsen Zahl von Materien trete, so mufste die chemische Thätigkeit dieses Urstoffes an bestimmte Bedingungen geknüpft werden und auf das Feinste berechnet sein, wo die allverbreitete Substanz zu oxydiren, wo sie wirkungslos zu bleiben habe.

Diese Einschränkung der chemischen Wirksamkeit des Sauerstoffes in möglichst feste Grenzen ist für die organische Natur im Allgemeinen und für die Thierwelt insbesondere von unerläfslichster Nothwendigkeit; denn gewisse Theile des thierischen Körpers müssen zum Behufe seines Bestandes ohne Unterlafs in Oxydation begriffen sein und es darf dieselbe eben so wenig über gewisse Grenzen hinaus gehen, als diese nicht erreichen. Würde durch irgend eine Ursache die ganze Masse des atmosphärischen Sauerstoffes auf einmal in den ozonisirten Zustand versetzt, so müfste schnelle Vernichtung alles organischen und namentlich des thierischen Lebens die unmittelbarste und unausbleibliche Folge dieser Veränderung seyn; denn bei der oxydirbaren Natur des sämmtlichen organischen Materiales träte unter solchen Umständen überall Oxydation ein und somit auch da, wo sie ohne Gefährdung des Organismus entweder gar nicht stattfinden, oder gewisse Grenzen nicht überschreiten darf. Stirbt doch ein Kaninchen schon an den Folgen eines Complexes heftigster Entzündungen, nachdem es nur eine Stunde lang atmosphärische Luft eingeathmet hat, welche höchstens $\frac{1}{2000}$ ihres Gewichtes an ozonisirtem Sauerstoff enthält.

Neuere Forschungen haben es in hohem Grade wahrscheinlich gemacht, dafs in dem Blute der Thiere Substanzen vorhanden seien, welche mit dem Vermögen begabt sind, den eingeathmeten unthätigen Sauerstoff der Atmosphäre in ähnlicher Weise zu verändern, wie der Phosphor und auch manche organischen Materien, z. B. das Bittermandelöl, diefs thun, Substanzen nämlich, welche den Sauerstoff da thätig machen, wo er zur Förderung der Lebenszwecke Oxydationswirkungen hervorbringen soll.

Nur unter solchen Umständen scheint es möglich zu

sein, dafs ein aus oxydirbaren Materien zusammengesetzter Organismus in dem sauerstoffhaltigen Luftmeere bestehe, ohne von diesem vernichtet zu werden, und kann es geschehen, dafs im lebenden Thiere Oxydationsvorgänge erfolgen und dieselben dennoch auf bestimmte Oertlichkeiten eingeschränkt bleiben. Freilich ohne das Vorhandensein von Substanzen, welche das Vermögen besitzen, O in $\overset{o}{O}$ überzuführen, würden die Thiere mitten in einem Ocean des reinsten aber unthätigen Sauerstoffes eben so rasch ersticken, als diefs in einem luftleeren Raume geschieht.

Wenn es für den Forscher irgend eines Gebietes der Natur nicht dem geringsten Zweifel unterliegt, dafs alle ihre Theile in der innigsten Zweckbeziehung zu einander stehen, dafs Absichtlichkeit und weise Berechnung aus jeder ihrer Einrichtungen hervorleuchten, und wenn es ebenfalls gewifs ist, dafs die höhere und eigentliche Wissenschaft gerade in der Kenntnifs der Zweckbeziehungen der verschiedenen Theile der Natur zu einander bestehe, so dürfte wohl kaum Jemand in Abrede stellen, dafs auch den Erscheinungen des terrestrischen Chemismus teleologische Verhältnisse zu Grunde liegen und deren Aufdeckung von der gröfsten wissenschaftlichen Wichtigkeit sei. Dafs eines der wichtigsten dieser Verhältnisse eben in der Doppelnatur des Sauerstoffes auf das Augenfälligste zu Tage trete, d. h. in der Fähigkeit dieses Elementes, in einem chemisch-thätigen und unthätigen Zustande zu existiren, ist eine Ansicht, zu der ich mich offen bekenne.

schen Formel für das Phloretin, $C_{30}H_{15}O_{10}$, zu deuten, und ich liefs mich sogar bestimmen, einige Analysen, die besser als die angeführten die richtige Zusammensetzung der Säure ausdrücken, zurückzulegen. Ich habe aber neuerdings eine Anzahl Verbrennungen ausgeführt, die über die Richtigkeit der Formel mit H_{10} keinen Zweifel lassen, und es stimmen damit auch die untersuchten Salze und alle anderen Zersetzungsproducte, die ich noch beschreiben werde.

Die Formel des Phloretins aber ist entschieden $C_{30}H_{14}O_{10}$ und die Annahme Strecker's, der sich zuerst für diese entschied, die richtige. Was die Bibasicität der Säure angeht, so ist das Uebersehen derselben vielleicht verzeihlicher, wenn man sich erinnert, dafs man die zweibasische Natur der Salicylsäure, die ihr am ähnlichsten ist, seit ihrer Entdeckung bis vor wenigen Monaten verkannt hat, wo Piria auf dieselbe aufmerksam machte.

Als ich mich daher von der Richtigkeit der Formel $C_{18}H_{10}O_6$ für die Phloretinsäure überzeugt und nach neueren Versuchen die Vermuthung gefafst hatte, dafs sie, statt in die Gruppe der Flechtensäuren, wie ich früher glaubte, vielmehr in die Reihe der Salicylsäure gehören möchte, war es mir natürlich sehr wichtig, die Analogieen mit dieser Säure in allen Hauptpunkten zu verfolgen, und ich glaube zeigen zu können, dafs sie in der That vollkommen genug vorhanden sind, um über die Homologie mit derselben ein gegründetes Urtheil zu gestatten.

Was zunächst die Darstellung der Säure angeht, so habe ich noch immer das früher beschriebene Verfahren für das zweckmäfsigste befunden *)

Die dort angegebene Menge Kali ist zu hoch, wenn es sich blofs um die Zersetzung des Phloretins handelt; die

---

*) Wien. Acad. Ber. XVII, 382; diese Annalen XCVI, 118.

Hälfte würde genügen, um beim blofsen Kochen diese herbeizuführen; allein nimmt man diesen Ueberschufs von Kali nicht, so ist es fast unmöglich, die beiden Körper, Phloretinsäure und Phloroglucin, von einander zu trennen.

Es reicht dann das Kali nicht aus, um auch mit dem Phloroglucin eine (in Alkohol unlösliche) Verbindung zu bilden, und beim nachherigen Auskochen der Masse mit Weingeist löst dieser eine grofse Menge des letztern auf, die bei den fast ganz gleichen Löslichkeitsverhältnissen der beiden Substanzen in Wasser, Alkohol und Aether immer mit herauskrystallisirt, und nur sehr mühsam (am besten noch so, dafs man die Säure durch Sättigen mit kohlensaurem Baryt in das Barytsalz verwandelt, wo dann zuerst das Phloroglucin der gröfsten Menge nach auskrystallisirt) davon getrennt werden kann.

Ueber die Krystallform der Säure verdanke ich meinem hochgeehrten Freunde Dr. Grailich folgende Mittheilungen :

„Die Krystalle, welche aus der ätherischen Lösung erhalten wurden, sind monoklinoëdrisch (Fig. 1 auf Tafel I). Es verhält sich Klinodiagonale b, Orthodiagonale a; schiefe Axe c, wie

$$b : a : c = 1 : 0{,}4047 : 0{,}3577$$

Neigung von $^b/_c = A = 74^\circ\ 13'$. Vorherrschend ist die Zone parallele der Orthodiagonale : Die Säulen sind überall in der Richtung dieser Axe verlängert, so dafs ein Schnitt senkrecht auf die Längenrichtung parallel der Symmetrieebene (Klinodiagonalebene) entfällt, eine Bildung, die bei monoklinoëdrischen Formen nicht zu häufig auftritt, und wegen der jederzeit unvollständigen Ausbildung der orthodiagonalen Enden die Orientirung erschwert.

Die Zone setzt sich zusammen aus einem Orthopinakoïd b, der Schiefendfläche c, einem vordern Hemidoma q, einem hintern Hemidoma q $\bar{\frac{1}{2}}$. Die Enden sind gewöhnlich vorherr-

schend durch die hintere Hemipyramide o und das Doma r gebildet, doch finden sich an manchen Krystallen (und dann meist mit gänzlichem Zurückdrängen von einer oder der andern Fläche r) die Flächen des Prisma p, und (stets sehr untergeordnet, und unter 9 Krystallen nur an 2 Stücken) auch die Flächen des Klinopinakoïdes a entwickelt.

Die Zeichen der einzelnen Flächensysteme sind :
o(111) p(110) q(011) $q\bar{\tfrac{5}{2}}(0\bar{5}2)$ r(101) a(100) b(010) c(001).
Gemessen wurden 23 Kanten, die meisten davon an mehreren, die Kanten der Zone b c an allen vorhandenen Krystallen. Die wichtigsten derselben sind :

	berechnet	gemessen
'b c		74° 13'
'b 'q		41 9
'b $'q\tfrac{5}{2}$	36° 41'	36-37°
'p p	44 4	43-44°
r c	65 45	65 40'
c o	60 52	60 50
o p	23 17	23 23
a c	90	90 2

Die Winkel sind die Supplemente der Kanten.

Die Flächen spiegeln unvollkommen. Die Krystalle, welche aus der wässerigen Lösung erhalten wurden, spiegeln nicht. Die optischen Axen liegen in der Symmetrieebene, wie bei Gyps; die Orthodiagonale ist daher zugleich Richtung der mittleren Elasticitätsaxe für alle Farben."

Analysen. (Fast jede derselben ist mit Substanz von verschiedener Bereitung ausgeführt.)

I.	0,285	Grm. Subst. gaben	0,680	Grm. CO_2 und	0,155	Grm.	HO
II.	0,261	" " "	0,620	" " "	0,146	"	"
III.	0,230	" " "	0,548	" " "	0,128	"	"
IV.	0,289	" " "	0,691	" " "	0,163	"	"
V.	0,316	" " "	0,755	" " "	0,1815	"	"
VI.	0,243	" " "	—	" " "	0,137	"	"
VII.	0,300	" " "	0,7153	" " "	0,1702	"	"
VIII.	0,176	" " "	0,418	" " "	0,102	"	"

	berechnet		In 100 Theilen : I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C_{18}	108	65,06	65,07	64,79	64,97	65,05	64,84	—	65,00	64,77
H_{10}	10	6,02	6,04	6,21	6,18	6,23	6,37	6,26	6,30	6,42
O_6	48	29,92	—	—	—	—	—	—	—	—
	166	100,00								

Salze der Phloretinsäure. — Aufser den früher beschriebenen *), mit Kali, Natron, Baryt, Zink- und Silberoxyd, die jetzt als saure Salze aufzufassen sind, habe ich noch das *saure Kupfersalz* dargestellt. Es ist, so bereitet, wie das saure salicylsaure Kupferoxyd prismatisch krystallisirt, von prächtig smaragdgrüner Farbe, in Wasser und Alkohol schwierig, in Aether leicht löslich. Bei 100° wird es wasserfrei.

0,288 Grm. Substanz gaben 0,580 Grm. Kohlensäure und 0,127 Grm. Wasser.

0,312 Grm. Substanz gaben 0,064 Grm. Kupferoxyd.

$C_{18}H_9O_5$, CuO:

	Rechnung	Versuch
C	54,91	54,88
H	4,57	4,89
CuO	20,18	20,51

Die *neutralen Salze* der Phloretinsäure entstehen unter ganz ähnlichen Bedingungen, wie die entsprechenden salicylsauren.

Barytsalz. Aus einer concentrirten Lösung des sauren Salzes fällt in der Siedhitze auf Zusatz von sehr concentrirtem Barytwasser ein voluminöser Niederschlag heraus, der, aus siedendem Wasser umkrystallisirt, meistens in warzenförmigen Krystallgruppen wieder erhalten wird. Das Salz hält bei 100° noch 4 Aequivalente Wasser; ganz wasserfrei wird es (ähnlich dem salicylsauren Baryt) erst bei 160°.

---

*) Wien. Acad. Ber. XVII, 382.

0,329 Grm. Substanz gaben 0,415 Grm. Kohlensäure und 0,089 Grm. Wasser.

0,412 Grm. Substanz gaben 0,311 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,313 Grm. Substanz gaben 0,261 Grm. schwefelsauren Baryt.

$C_{18}H_9O_5$, 2 BaO:

	Rechnung	Versuch	
C	34,81	34,40	
H	2,91	3,00	
BaO	49,40	49,60	49,54

Kalksalz. Versetzt man eine concentrirte Lösung des sauren Kalksalzes mit einer Lösung von Zuckerkalk, so entsteht, sobald die Reaction alkalisch zu werden beginnt, ein Niederschlag von neutralem Salz. Es krystallisirt unter der Luftpumpe in weichen Blättchen, wird, wie das Barytsalz, durch Kohlensäure zersetzt und reagirt alkalisch.

Zinksalz. Ein neutrales Zinksalz scheint sich bei der Zersetzung der Phloretinsäure mit überschüssigem kohlensaurem Zinkoxyd in der Siedhitze zu bilden. In Lösung geht das saure Salz, welches schnell beim Erkalten krystallisirt, im Rückstand bleibt ein grofser Theil der angewandten Säure mit dem Zinkoxyd verbunden.

Kupfersalz. Beim anhaltenden Erwärmen oder Sieden einer ätherischen Lösung des sauren Kupfersalzes scheiden sich schöne glänzende blaugrüne Flittern aus, die der Flüssigkeit ein schillerndes Aussehen geben und das neutrale Salz darstellen; fast ganz unlöslich in Alkohol und Aether, wenig in Wasser, bei Siedhitze. Sie wurden anfänglich bei 100° getrocknet, scheinen aber bei dieser Temperatur noch 1 Aequivalent HO zurückzuhalten.

0,2258 Grm. Subst. gaben 0,074 Grm. Kupferoxyd = 31,95 pC.
0,1650 „ „ „ 0,050 „ „ = 32, 0 „

Die Formel $C_{18}H_9O_5$, 2 CuO + aq. verlangt 32,29 CuO.

Bei 120° getrocknet wurde gefunden :

0,2658 Grm. Substanz gaben 0,444 Grm. Kohlensäure und 0,100 Grm. Wasser.

$C_{18}H_9O_5$, 2 CuO :

	Rechnung	Versuch
C	45,68	45,51
H	3,80	4,10

Bleisalz. Wenn man eine Lösung von Phloretinsäure mit kohlensaurem Bleioxyd sättigt, filtrirt, und die heifse Lösung mit basisch-essigsaurem Bleioxyd versetzt, so fällt ein schwerer voluminöser weifser Niederschlag heraus, der schnell abfiltrirt und ausgewaschen werden mufs. Er entspricht bei 120° ziemlich der Formel $C_{18}H_9O_5$, 2 PbO, zersetzt sich übrigens schon beim Waschen ein wenig, und hat überhaupt je nach der Art der Bereitung eine etwas abweichende Zusammensetzung.

I. 0,3386 Grm. Substanz gaben 0,336 Grm. Kohlensäure und 0,081 Grm. Wasser.

II. 0,341 Grm. Substanz gaben 0,348 Grm. Kohlensäure und 0,089 Grm. Wasser.

III. 0,3596 Grm. Substanz gaben 0,2096 Grm. Bleioxyd.

IV. 0,331 Grm. Subst. gaben 0,183 Grm, Bleioxyd.

$C_{18}H_9O_5$, 2 PbO :

		Versuch	
	Rechnung	I. und III.	II. und IV.
C	28,39	27,00	27,53
H	2,37	2,95	2,89
PbO	58,72	58,28	58,30

Phloretinsaures Aethyloxyd. — Die Darstellung phloretinsauren Aethers gelingt ohne Schwierigkeit durch Zersetzung der Jodverbindung des Aetherradicals mit einem phloretinsauren Salz. Der Versuch wurde mit dem Silbersalz und dem Kalisalz ausgeführt. Erhält man phloretinsaures Kali mit etwas Weingeist und einem Ueberschufs von Jodäthyl in einer ver-

schlossenen Röhre durch einige Stunden in der Temperatur des siedenden Wassers, so findet man dann, während sich im Anfange des Erhitzens alles gleichförmig gelöst hatte, fast alles Kali als Jodkalium in Krystallen ausgeschieden.

Die etwas gelbliche Flüssigkeit wurde im Wasserbade zunächst von dem überschüssigen Jodäthyl und Alkohol befreit, und der Rückstand dann im Oelbade erhitzt. Als die Temperatur 200° erreicht hatte, ging nichts mehr fort, und das Uebrige konnte dann auf 250° erhitzt werden, ohne zu sieden. Es wurde über freiem Feuer abgezogen, das Destillat mit Silber geschüttelt und rectificirt. Anfangs war es bei 230 bis 240° im Oelbade erhalten worden, um jeden Rest von Nebenbestandtheilen zu entfernen. Es kam auch bei 265° noch nicht ins Sieden, und wurde endlich wieder mit der Weingeistlampe erhitzt und übergezogen.

Dieses Rectificat ist reiner phloretinsaurer Aether, farblos, dickflüssig, von schwachem Geruch und kratzendem Geschmack. Sein Siedepunkt liegt über 265°.

Er läfst sich nicht anzünden, macht auf Papier einen Fettfleck, verbreitet auf Platin erhitzt einen reizenden Dampf, Alkohol und Aether lösen ihn auf, Wasser scheidet ihn dann wieder ab. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel

$$\begin{matrix} C_{18}H_9O_5 \\ C_4H_5O \end{matrix}.$$

Die Verbrennung wurde im Sauerstoffstrom ausgeführt.

0,2673 Grm. Substanz gaben 0,668 Grm. CO_2 und 0,182 Grm. HO.

		berechnet	gefunden.
C_{22}	132	68,04	68,15
H_{14}	14	7,22	7,55
O_6	48	25,74	—
	194	100,00	

Es schien mir von Interesse, die optischen Eigenschaf-

ten dieses Aethers mit dem Aether der Salicylsäure vergleichen zu können. Ich stellte den salicylsauren Aether nach der oben angegebenen Methode dar, und Hr. Dr. Grailich war so gefällig, auch diese Untersuchung auszuführen.

Ich verdanke ihm folgende Angaben :

„Die beiden Aether wurden im Hohlprisma auf ihr Brechungsvermögen und ihre Dispersion untersucht.

Ich bediente mich, wie stets im Winter, eines Lampenlichtes und der Absorptionslinien des salpetrigsauren Gases.

Da es nicht wohl möglich ist, hier diese Linien anzuführen, ehe eine genaue Untersuchung dieses Spectrums veröffentlicht ist (weil dort erst die Vergleichungspunkte mit dem Sonnenspectrum gegeben worden), so begnüge ich mich, Farbengrenzen anzugeben. Die Flüssigkeiten wurden weder erwärmt, noch sonst verdünnt, sondern in dem dickflüssigen Zustande untersucht.

Phloretinsaures Aethyloxyd.

Brechende Kante des Prisma = 44°42′.

Einfallwinkel = 39°53′.

	Ablenkung	Brechungsexponent
Grenze des Roth	25°40′	
Roth bis Gelb	26 2	1,5191
Gelb bis Grün	26 8	1,5211
Mitte Grün	26 21	1,5248
Grün bis Blau	26 28	1,5278
Violett	26 56	1,536.

Salicylsaures Aethyloxyd.

Brechende Kante des Prisma = 44°42′.

Einfallwinkel = 35°35′.

	Ablenkung	Brechungsexponnent.
Grenze des Roth	25°30′	
Roth bis Gelb	25 56	1,5194
Gelb bis Grün	26 15	1,5260
Grün bis Blau	26 48	1,5367
Violett	27 35	1,550.

Es ist merkwürdig, daſs für einen Strahl im Orange beide Flüssigkeiten dasselbe Brechungsvermögen besitzen. Im Ganzen ist aber das Dispersionsvermögen der salicylsauren Verbindung weit gröſser, als das des phloretinsauren Aethyloxyds.

Binitrophloretinsaures Aethyloxyd, $\left.\begin{matrix} C_{18}H_7(NO_4)_2, O_5 \\ C_4H_5O \end{matrix}\right\}$. — Bringt man den phloretinsauren Aether mit Salpetersäure zusammen, so verwandelt er sich ohne stürmische Reaction in ein goldgelbes Oel, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt giebt es lichtgelbe, etwas bittere, in Alkohol und Aether leicht, sehr wenig in kaltem Wasser lösliche Krystalle.

0,200 Grm. Substanz gaben 0,343 Grm. Kohlensäure.

0,164 Grm. Substanz gaben 15 CC. Stickstoff bei 14° und 683^{mm}.

	Rechnung	Versuch
C	46,44	46,76
H	4,22	—
O	9,87	9,62.

Phloretinsaures Amyloxyd, $\left.\begin{matrix} C_{18}H_9O_5 \\ C_{10}H_{11}O \end{matrix}\right\}$. — Nach dem bei der Aethylverbindung befolgten Verfahren erhält man bei der Anwendung von Jodamyl eine farblose, sehr dickflüssige Verbindung von schwachem, etwas ranzigem Geruch, scharfem, kratzendem Geschmack und denselben Löslichkeitsverhältnissen wie die Aethylverbindung. Die Rectification dieses Aethers ist wegen des sehr hohen Siedepunkts, der über 290° liegt, eine sehr mühsame Operation, und muſs wegen des schnellen Condensirens und Zurückflieſsens in einer gebogenen, sehr geneigten Röhre ausgeführt werden.

0,210 Grm. Substanz gaben 0,550 Grm. CO_2 und 0,160 Grm. HO.

	Rechnung	Versuch
C	71,18	71,42
H	8,47	8,43.

Der phloretinsaure Amyläther giebt eine krystallisirte Nitroverbindung, die in ihren Eigenschaften mit denen des Aethyläthers ganz übereinkommt.

Binitrophloretinsäure (*A*). — Concentrirte Salpetersäure wirkt heftig auf Phloretinsäure ein. Giefst man die Salpetersäure auf die Phloretinsäure, so entwickeln sich sofort rothe Dämpfe und unter Schäumen und Erwärmen löst sich die Säure zu einer rothen Flüssigkeit.

Nach dem Erkalten erfüllt sich diese mit gelben, körnigen Krystallen. Die Menge der zur Zersetzung nöthigen Salpetersäure ist gering; man hat aber Verlust an dem neuen Product, wenn man die Einwirkung nicht durch Abkühlen mäfsigt; die Bildung von Oxalsäure ist dann nicht zu vermeiden.

Die Krystalle sind gelb; sie wurden zuerst auf einem porösen Stein, dann durch Waschen mit kaltem Wasser von anhängender Säure befreit, hierauf aus heifsem Wasser und endlich aus Alkohol umkrystallisirt.

Kaltes Wasser löst sehr wenig, aber selbst kleine Mengen färben es schon gelb. Heifses Wasser löst die Substanz vollkommen, und sehr schnell schiefst sie beim Erkalten in glänzenden Krystallen wieder an. Alkohol löst reichlicher als Wasser, und daraus werden sie als Prismen wieder erhalten.

Ihre Farbe ist licht citrongelb, Alkalien lösen sie sehr leicht und die Lösung ist intensiv gelbroth. Sie schmelzen auf Platin und verbrennen mit rufsender Flamme ohne Rückstand. Sie verpuffen nicht. In der Röhre erhitzt geben sie ein öliges, braunes Destillat und einen gelben Rauch. Ihr Geschmack ist anfangs unbedeutend, hintennach schwach bitter. Sie färben organische Substanzen so intensiv, wie Pikrinsäure,

Sie erleiden bei 100° keinen Gewichtsverlust und ihre Analyse ergiebt die Formel $\left.\begin{matrix}C_{18}H_7(NO_4)_2O_5\\HO\end{matrix}\right\}$.

I. 0,3012 Grm. Substanz gaben 0,4621 Grm. CO_2 und 0,096 Grm. HO.

II. 0,298 Grm. Substanz gaben 0,457 Grm. CO_2 und 0,090 Grm. HO.

III. 0,3050 Grm. Substanz gaben 29 CC. Stickstoff bei 10° und 717^{mm}.

IV. 0,2545 Grm. Substanz gaben 26,5 CC. Stickstoff bei 10° und 703,8^{mm}.

	berechnet		I.	II.	III.	IV.
C_{18}	108	42,18	41,84	42,00	—	—
H_8	8	3,12	3,56	3,35	—	—
N_2	28	10,93	—	—	10,69	11,20
O_{14}	112	43,77	—	—	—	—
	256	100,00				

Die binitrophloretinsauren Salze können erhalten werden durch Sättigen der wässrigen Lösung der Säure mit den kohlensauren Basen, oder durch Zersetzung concentrirter Lösungen des Ammoniaksalzes und eines Salzes der damit zu verbindenden Basis. Sie verpuffen beim Erhitzen.

Das Kalisalz krystallisirt in tief orangerothen Prismen. Es wird am besten aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, in welchem es weniger löslich ist, als im Wasser. Beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung nehmen die Efflorescenzen eine hochrothe Farbe an und reflectiren das Licht grün.

Bei 120° getrocknet. Zur Kalibestimmung wurde, um die Verpuffung zu verhüten, mit weingeistiger Lösung von Schwefelsäure betropft.

I. 0,220 Grm. Subst. gaben 0,114 Grm. schwefelsaures Kali.
II. 0,2986 „ „ „ 0,1556 „ „ „

	Rechnung	I.	II.
$C_{18}H_7(NO_4)_2O_5$	72,38	—	—
2 KO	27,62	28,00	28,18
	100,00.		

Barytsalz. — Erhalten durch Sättigen der Säurelösung mit kohlensaurem Baryt in der Hitze. Bequemer durch Vermischen einer gesättigten Lösung von Chlorbaryum mit einer durch Ammoniak neutralisirten Säurelösung.

Schwerlöslich in kaltem Wasser; bildet orangegelbe Nadeln.

Es wurde bemerkt, dafs das anfangs gelbe Salz beim längeren Liegen seine Farbe in ein höheres Roth verwandelte.

Die Barytbestimmung wurde so ausgeführt, wie vorhin die Kalibestimmung.

Bei 120° getrocknet.

I. 0,205 Grm. Subst. gaben 0,119 Grm. schwefels. Baryt.
II. 0,255 „ „ „ 0,149 „ „ „

	Rechnung	I.	II.
$C_{18}H_7(NO_4)_2O_5$	61,72	—	—
2 BaO	38,28	38,14	38,39
	100,00.		

Das *Kalksalz*, so dargestellt, wie das Barytsalz, bildet gelbe Nadeln.

Das *Bleisalz*, aus Bleizucker und Ammoniaksalz erhalten, ist ein hochrother Niederschlag. Er besteht, unter dem Mikroscop betrachtet, aus linienförmig an einander gereihten Körnern.

Das *Silbersalz* ist ein rother Niederschlag, der beim Stehen krystallinisch wird.

Das *Kupfersalz* ist ein gelber Niederschlag.

Quecksilbersalz. — Sublimatlösung giebt mit der ammoniakalischen Lösung der Nitrosäure eine chromgelbe, anfänglich amorphe Fällung, die schnell krystallinisch wird; ein Ueberschufs von Quecksilberchlorid entfärbt und macht den Niederschlag verschwinden.

Essigsaures Zinkoxyd und die Lösung des Ammoniaksalzes geben einen schöngelben, amorphen Niederschlag.

Zinnchlorür fällt anfangs gelblich, dann entfärbt es die Lösung.

Eisenchlorid giebt mit einer Lösung der Säure lichtbraune Flocken.

(*B.*) Löst man Phloretinsäure im Wasser und setzt zur warmen Lösung tropfenweise Salpetersäure, so hat ein Aufbrausen statt und es entwickelt sich etwas Untersalpetersäure. Gleichzeitig färbt sich die Flüssigkeit und es scheiden sich braune harzige Tropfen aus. Setzt man das Erwärmen unter Zugabe von wenig Salpetersäure fort, so verschwinden die letzteren nach und nach, und nach kurzer Zeit erfüllt sich die Flüssigkeit mit gelben Krystallen. Sie zeigen die Löslichkeitsverhältnisse der Binitrophloretinsäure, allein sie erscheinen nicht wie diese in der Form lichtgelber Prismen, sondern (besonders aus Alkohol krystallisirt) als dunkelgoldgelbe Blätter und Schuppen von starkem Glanz und grofser Schönheit.

Diese im Aeufsern so sehr abweichende Verbindung hat merkwürdiger Weise dieselbe Zusammensetzung, wie die vorige, und kann als eine isomere Modification betrachtet werden.

Bei 100° getrocknet gaben :

I.	0,223 Grm. Subst.	0,349 Grm. CO_2	und 0,064 Grm. HO.		
II.	0,497 „ „	0,777 „ „	„ 0,1596 „ „		
III.	0,3036 „ „	30 CC. Stickstoff	bei 12° u. 710,6^{mm}.		
IV.	0,221 „ „	23,5 „ „	„ 10° „ 693^{mm}.		

	$C_{18}H_8N_2O_{14}$	I.	II.	III.	IV.
C	42,18	42,68	42,63	—	—
H	3,12	3,18	3,56	—	—
O	10,93	—	—	10,91	10,91.

(Ich kann nicht angeben, welchem Grunde der höhere Kohlenstoffgehalt zuzuschreiben ist. Die Substanz zeigte alle

Anzeichen völliger Reinheit. Vielleicht enthielt sie aber trotzdem noch eine Spur einer niedriger nitrirten Verbindung.)

Die Salze der Alkalien und Erden dieser Säure lassen in ihren Löslichkeitsverhältnissen einen Unterschied von *A* nicht verkennen. Die Ammoniaksalzlösung von *A* wird sogleich krystallinisch gefällt von Chlorbaryum, Chlorcalcium. Die Salze dieser Basen von *B* sind nur zu erhalten durch Sättigen der Säure mit den Basehydraten oder ihren kohlensauren Verbindungen.

Das Ammoniaksalz giebt in Lösung Niederschläge mit

schwefelsaurem Kupferoxyd	gelb
essigsaurem Bleioxyd	roth
essigsaurem Zinkoxyd	roth
Chlorquecksilber	röthlich.

Die meisten dieser Niederschläge werden mit der Zeit krystallinisch.

Das *Ammoniaksalz*, erhalten durch Verdunsten der mit Ammoniak gesättigten Säurelösung unter der Luftpumpe, efflorescirt in dunkelgelben Nadeln.

Es ist $\left.\begin{matrix} C_{18}H_7(NO_4)_2O_5 \\ 2\,NH_4O \end{matrix}\right\}$

0,224 Grm. Substanz gaben 0,103 Grm. Wasser.

0,2285 „ „ „ 35,6 CC. Stickstoff bei 7° C. u. 715,1^{mm}.

	Rechnung	Versuch
H	5,01	5,06
N	18,72	18,29.

Das Barytsalz schiefst in warzenförmig vereinigten, orangegelben Krystallen an. Beim Trocknen (120°) wird es roth. Es verpufft beim Erhitzen. Die Zusammensetzung ist gleich der des Salzes von *A*.

0,238 Grm. Substanz gaben 0,139 Grm. schwefelsauren Baryt.

	Rechnung	Versuch
$C_{18}H_7(NO_4)_2O_5$	61,72	—
2 BaO	38,28	38,36
	100,00.	

Es hat den Anschein, als bestände zwischen diesen beiden isomeren Nitrosäuren ein analoges Verhältnifs, wie zwischen Nitrosalicylsäure und Anilotinsäure, die gleichfalls aus einer und derselben Säure unter veränderten Bedingungen entstehen.

Ich habe mich bis jetzt vergebens bemüht, die einfach nitrirte Phloretinsäure zu erhalten. Alle abgeänderten Verfahrungsweisen, die ich noch versuchte, führten immer wieder zu der Binitrophloretinsäure, so die für die Darstellung der Anilotinsäure von Piria neuerlich angegebene, welche die Gegenwart von NO_4 voraussetzt, die Einwirkung einer Salpetersäure von sehr grofser Verdünnung, und die Einwirkung von Salpetersäure in der Kälte bei Vermeidung aller Entwickelung von salpetrigen Dämpfen. Trägt man in kalt gehaltene Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke unter Umrühren zerriebene Phloretinsäure ein, und wartet mit jedem neuen Zusatz, bis die ersten Antheile verschwunden sind, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv, es bilden sich gar keine rothen Dämpfe, und nach kurzer Zeit erfüllt sie sich mit einer reichlichen Krystallisation. Man läfst abtropfen, wascht mit kaltem Wasser, wascht aus und krystallisirt um. Die Verbindung ist die erstbeschriebene, *A*, und zwar ist dieses Verfahren dasjenige, nach welchem man sie am ausgiebigsten erhält.

Die Stickstoffbestimmung II. ist mit so bereiteter ausgeführt.

Bei der Zersetzung einer ammoniakalischen Lösung der Binitrophloretinsäure mit Schwefelwasserstoff treten ganz dieselben Erscheinungen ein, wie bei allen analogen Nitrover-

bindungen. Es scheidet sich Schwefel aus, die Flüssigkeit nimmt eine dunkelrothe Farbe an. Dampft man dann ein, löst in heifsem Wasser, filtrirt und versetzt mit Salzsäure, so krystallisirt aus der dunkeln Lauge ein noch sehr gefärbtes, leicht lösliches Product, ohne Zweifel die salzsaure Verbindung einer Biamidophloretinsäure.

Bibromphloretinsäure $\left.\begin{matrix} C_{18}H_7Br_2O_5 \\ HO \end{matrix}\right\}$. — Zur Darstellung dieser Verbindung wurde in einer Schale zerriebene Phloretinsäure mit Brom betropft, so lange noch eine Einwirkung statt hatte. Es entwickelte sich unter heftiger Reaction reichlich Bromwasserstoff; die Masse wurde öfters zerrieben und wiederholt Brom in kleinen Antheilen zugesetzt. Die anfangs teigige Masse wurde bald wieder fest, sie wurde sorgfältig gemischt und dann das überschüssige Brom bei gewöhnlicher Temperatur abdunsten gelassen. Nach dessen Verflüchtigung hinterblieb ein schwach gefärbtes Pulver. Es wurde mit kaltem Wasser mehrmals ausgewaschen, dann über Kalk getrocknet und endlich aus Alkohol krystallisirt.

Man erhält so farblose, harte prismatische Krystalle.

Eine alkoholische Lösung kann oft unter der Luftpumpe bis zur Syrupdicke abgedampft werden, ohne dafs sich die Krystallisation einstellt. Nimmt man dann die Schale heraus, so bilden sich plötzlich in der Masse ein oder mehrere trichterförmig vertiefte Krystalle, und bald darauf ist die ganze Flüssigkeit zu einer harten Masse erstarrt. Zu vollständiger Reinigung wurde die Säure in warmem verdünntem Ammoniak gelöst, mit Salzsäure gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt.

Bibromphloretinsäure ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie schmilzt sehr leicht.

0,285 Grm. Subst. gaben 0,350 Grm. CO_2 und 0,072 Grm. HO.
0,303 „ „ „ 0,350 „ Bromsilber.

		berechnet	gefunden
C_{18}	108	33,33	33,49
H_8	8	2,46	2,80
Br_2	160	49,03	49,20
O_6	48	15,08	—
	324	100,00.	

Das *Ammoniaksalz* entsteht beim Sättigen von Bromphloretinsäure mit Ammoniak in der Wärme. Es scheidet sich beim Erkalten in kurzen farblosen Nadeln aus. Eine kalte alkoholische Lösung der Säure giebt mit Ammoniak versetzt unter Erwärmung sogleich einen Krystallbrei von diesem Salz. Es ist in kaltem Wasser wenig löslich und entläfst schon in gelinder Wärme Ammoniak.

Barytsalz. — Beim Vermischen einer Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum bildet sich schnell eine reichliche Ausscheidung von prismatischen Krystallen dieses Salzes. Bei 120° getrocknet ergaben :

0,144 Grm. Substanz 0,043 Grm. schwefelsauren Baryt.

	Rechnung	Versuch
$C_{18}H_7Br_2O_6$	80,41	—
BaO	19,59	19,61
	100,00.	

Chlorphloretinsäure. — Bringt man in einen mit Chlorgas gefüllten Kolben zerriebene Phloretinsäure, so schmilzt sie unter Wärmeentwickelung darin, die Farbe des Chlors verschwindet nach und nach und an seine Stelle tritt Salzsäure. Das Product ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die Lösung zeigt keine Neigung zum Krystallisiren. Es hinterbleibt nach dem Verdunsten eine klebende, weiche Masse. Das Natronsalz bleibt lange von derselben Beschaffenheit, erstarrt aber endlich zu einer zerfliefslichen Krystallmasse.

Phloretylaminsäure $C_{18}H_{11}NO_4$. — Sie wurde erhalten durch Zersetzung des phloretinsauren Aethyloxyds mit starkem

Ammoniak. Der Aether wurde diefsmal aus phloretinsaurem Silberoxyd mit Jodäthyl dargestellt. Die Zersetzung geht bei Gegenwart von etwas Alkohol bei der Siedetemperatur sehr bald von statten. Es wurde vom Jodsilber abfiltrirt, und, um den Ueberschufs des Jodäthyls zu entfernen, abdestillirt.

Der Rückstand von der Destillation wurde mit sehr starker Ammoniakflüssigkeit in einer verschlossenen Flasche unter öfterem Umschütteln stehen gelassen.

Nach einigen Wochen war der Aether ganz verschwunden, und es hatte sich eine kleine Menge glänzender Kryställchen ausgeschieden.

Die Flüssigkeit erstarrte in diesem Zeitpunkte nach dem Verjagen des Alkohols und Ammoniaks krystallinisch.

Beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser (kaltes löst sehr wenig) schossen kurze, feine, glänzende Prismen an. Sie lösen sich in Alkohol und Aether, schmelzen zwischen 110 bis 115° und erstarren krystallinisch. In einer Glasröhre erhitzt sublimiren sie zum Theil, entwickeln dann, weiter erhitzt, viel Ammoniak.

Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung.

I. 0,2074 Grm. Substanz gaben 0,500 Grm. CO_2 und 0,130 Grm. HO.

II. 0,1695 Grm. Substanz gaben, mit Natronkalk geglüht und das Ammoniak in titrirter Schwefelsäure aufgefangen, 8,05 pC. Stickstoff.

	berechnet		I.	II.
C_{18}	108	65,46	65,75	—
H_{11}	11	6,66	6,96	—
N	14	8,48	—	8,05
O_4	32	19,40	—	—
	165	100,00.		

Nach den letzten Untersuchungen von Piria*) und Limpricht**) mufs diese Verbindung, die ihrer Entstehung nach mit dem bis dahin als Salicylamid aufgefafsten Körper ganz übereinkommt und mit demselben homolog ist, die Formel haben $\left.\begin{matrix} C_{18}H_8O_2, H, H, N, O \\ HO \end{matrix}\right\}$ d. i., wenn man das Radical der Phloretinsäure Phloretyl nennt, Phloretylaminsäure.

$C_{18}H_8O_2$ ist äquivalent H_2. Die saure Natur dieses Körpers ist übrigens wenig ausgesprochen. Er zerlegt kohlensaure Salze nicht, scheint jedoch mit Alkalien Verbindungen einzugehen.

Phloretylchlorid. — Reibt man Phosphorsuperchlorid mit gepulverter Phloretinsäure zusammen, so verflüssigt sich die Masse sogleich und entwickelt unter Erwärmung und Aufbrausen viel Salzsäure.

Bringt man das Ganze dann in ein Destillationsgefäfs, so geht bei etwa 110° eine gewisse Menge Phosphoroxychlorid über, und der Rückstand besteht aus einer rauchenden Flüssigkeit, die sich, mit Wasser zusammengebracht, vornehmlich in Phloretinsäure und Salzsäure zersetzt. Allein es bildet sich gleichzeitig auch Phosphorsäure, und die Natur dieses Rückstandes ist daher eine complicirtere. Er enthält aufser dem Phloretylchlorid entweder noch eine Verbindung von wasserfreier Phloretinsäure (Phloretyloxyd) mit Phosphorsäure, eine Ansicht, die Gerhardt für das Salicylchlorid vorgetragen hat :

$$\underbrace{4\,(C_{18}H_{10}O_6)}_{\text{Phloretinsäure}} + PCl_5 = 4\,HCl + \underbrace{C_{18}H_9O_4,\ Cl}_{\text{Phloretylchlorid}} + PO_5\left\{\begin{matrix} C_{18}H_9O_5 \\ C_{18}H_9O_5 \\ C_{18}H_9O_5 \end{matrix}\right.$$

oder aber, und das scheint das richtigere, es hat die Phloretinsäure, da sie zweibasisch ist, nicht das Radical $C_{18}H_9O_4$,

*) Diese Annalen XCIII, 262.

**) Ebendaselbst XCVIII, 256.

sondern $C_{18}H_8O_2$, und sie ist zu schreiben $C_{18}H_8O_2\left\{\begin{matrix}O, HO\\O, HO\end{matrix}\right.$.

Dann hat auch das Chlorid nicht die Formel $\left.\begin{matrix}C_{18}H_9O_4\\Cl\end{matrix}\right\}$, eben so wenig als das Salicylchlorür = $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_4\\Cl\end{matrix}\right\}$ ist, sondern wahrscheinlich sind diese Chlorverbindungen = $C_{14}H_4O_2\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$ und $C_{18}H_8O_2\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$. In diesem Falle liefse sich der Vorgang so ausdrücken :

$$3\,(C_{18}H_{10}O_6) + 3\,PCl_5 = 3\,(C_{18}H_8O_2, Cl_2) + 3\,HCl + 2\,PCl_3O_2 + PO_5, 3\,HO$$

und dann erklärt sich auch das Auftreten von Phosphoroxychlorid.

Die Masse in der Retorte läfst sich nicht höher erhitzen, ohne sich ganz zu zersetzen. Sie wird braun, schäumt, und bei andauernder Temperatur erhält man noch eine kleine Menge Phosphoroxychlorid, während endlich eine aufgeblähte Kohle zurückbleibt.

Phloretinsäure und Acetylchlorid wirken unter Salzsäureentwickelung auf einander ein, und es bildet sich eine neue Säure, die ein in mancher Hinsicht abweichendes Verhalten zeigt. Aehnliche Producte giebt Butyrylchlorid und Benzoylchlorid. Ich komme auf diese interessanten Körper bei einer anderen Gelegenheit zurück.

Es mufste mir nun, nachdem ich so weit die Analogieen zwischen der Phloretinsäure und der homologen Salicylsäure (und Anisylsäure) verfolgt hatte, von Wichtigkeit sein, auch die Homologie in jenen Zersetzungsprodncten zu verfolgen, die aus der Salicyl- und Anisylsäure durch Destillation der Barytsalze entstehen. Man erhält, wie bekannt, bei diesem Verfahren aromatische Flüssigkeiten von den Formeln

$C_{12}H_6O_2$ .... $C_{14}H_8O_2$ ... Liefs sich also aus der Phloretinsäure eine dem Phenol und Anisol homologe, mit dem Phenetol isomere Verbindung darstellen, so war damit ein sehr wichtiger Beweis zu Gunsten der Ansicht geführt, die ich in dem Vorstehenden zu begründen gesucht habe.

In der That entsteht unter denselben Bedingungen, wie das Phenol aus der Salycilsäure, der Körper $C_{16}H_{10}O_2$ nach der Gleichung: $C_{18}H_{10}O_6 + 2\,BaO = C_{16}H_{10}O_2 + 2\,BaO,CO_2$.

Mischt man phloretinsauren Baryt mit Aetzkalk (und etwas Glaspulver) und unterwirft das Gemenge in kleinen Portionen der trockenen Destillation über freiem Feuer, so erhält man ein öliges, etwas bräunlich gefärbtes Destillat, neben etwas Wasser. Man zieht das Wasser ab, trocknet mit Chlorcalcium und rectificirt. Das Rectificat ist farblos. Bei neuem Destilliren desselben wurden, wenn Platindraht in das Gefäfs gegeben wurde, bei 190° die ersten Dampfblasen bemerkt. Das anfangs Uebergehende wurde von dem später über 200° Abdestillirenden gesondert. Das reine Product ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel, welches einen nicht unangenehmen, aromatischen, an Phenylalkohol erinnernden Geruch und einen brennenden Geschmack besitzt. Es verursacht ein Brennen auf der Haut, läfst sich, durch einen Docht aufgesaugt, entzünden, und brennt mit leuchtender rufsender Flamme. Es ist schwerer als Wasser und darin wenig löslich. Ein Versuch ergab das specifische Gewicht bei 12° = 1,0374.

In lufthaltigen Gefäfsen wird es nach und nach gelblich, einzelne Tropfen verdichten sich und nehmen den angenehmen Geruch des Styrols an. Mit Alkohol und Aether mischt es sich in allen Verhältnissen. Chlor, Brom und Salpetersäure geben Substitutionsproducte. In Schwefelsäure löst es sich auf und die Lösung wird nach einiger Zeit vom Wasser nicht mehr gefällt. Mit Baryt gesättigt und filtrirt erhält man die Lösung des leicht zersetzbaren Barytsalzes einer gepaar-

ten Schwefelsäure. Eiweifs wird von der Verbindung fast eben so schnell coagulirt, wie von Phenylalkohol. Man erhält, wenn man einen Fichtenspahn mit der wässerigen Lösung des Oels und dann mit Salzsäure tränkt, nach dem Trocknen an der Sonne eine ähnliche Färbung, wie mit Carbolsäure. (Ein Gegenversuch mit Salzsäure allein zeigte diese Erscheinung nicht.) Bei —18° wurde das Oel noch nicht fest, wenn gleich sehr dickflüssig.

I. 0,187 Grm. Substanz gaben 0,541 CO_2 und 0,137 HO.
II. 0,2072 „ „ „ 0,5965 „ „ 0,153 „

	berechnet		I.	II.
C_{16}	96	78,68	78,89	78,51
H_{10}	10	8,19	8,14	8,20
O_2	16	13,13	„	„
	122	100,00		

Die Bestimmung der Dampfdichte wurde nach der von Natanson modificirten Gay-Lussac'schen Methode ausgeführt.

Substanz 0,0985 Grm.
CC. Dampf 90,6
Temperatur 240° C.
Barometer 719,6^{mm}
Höhe der Quecksilbersäule 357^{mm}
} Gefundene Dichte 4,22.

Die Rechnung giebt unter der Voraussetzung einer Condensation auf 4 Volumina 4,23.

Ein Nitrosubstitutionsproduct der beschriebenen Verbindung entsteht, wenn man dasselbe tropfenweise in starke Salpetersäure einträgt. Die Reaction ist sehr heftig, jeder fallende Tropfen zischt wie glühendes Metall in Wasser und gröfsere Menge werden umhergeschleudert.

Nach dem Eintragen wurde bis zum Verschwinden der ausgeschiedenen harzigen Tropfen erhitzt, wobei sich viel Untersalpetersäure entwickelt.

Nach mehrstündigem Stehen hatten sich gelbe Krystalle gebildet, die mit kaltem Wasser abgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Die geringe Menge Substanz reichte zu vielen Versuchen nicht aus. Sie wurde zu einer Stickstoffbestimmung verwendet, die einen Betrag ergab, welcher mit der Formel $C_{16}{(NO_4)_3 \atop H_7}O_2$ im Einklange steht.

0,096 Grm. Substanz gaben 14,4 CC. Stickstoff bei 10° C. u. 715 mm.

	Rechnung	Versuch
N	16,34	16,56.

Leichter noch als dieser Nitrokörper entsteht ein Bromsubstitutionsproduct beim Uebergiefsen des Oels mit Brom in einer flachen Schale bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwickelung. Nachdem auch der kleine Bromüberschufs abgedunstet ist, hat man eine weifse, krystallinische Masse, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Was die innere Constitution der Verbindung $C_{16}H_{10}O_2$ angeht, so könnte man versucht sein, sie unter dieselben Gesichtspunkte zu bringen, wie das Anisol, welches aus der der (empirischen) Formel nach homologen Anissäure unter den gleichen Bedingungen entsteht, von dem es sich in der Zusammensetzung durch einen Mehrgehalt von C_2H_2 unterscheidet, während es mit dem Phenetol isomerisch ist.

Nun ist das Anisol $= \left.{C_{12}H_5O \atop C_2H_3O}\right\}$ d. i. phenylsaures Methyloxyd, oder richtiger Phenyl-Methyl-Oxyd, ein Doppeläther, der in die Classe von Verbindungen gehört, wie Aethyl-Methyläther u. a., und den man in der That nach demselben Verfahren erhalten kann, wie diesen auch (Cahours).

So betrachtet müfste dann $C_{16}H_{10}O_2$ sein $= {C_{14}H_7O \atop C_2\,H_3O}$.

Wenn es nun ein Gesetz ist, dafs homologe Glieder zunächst verknüpft sind durch das Typische ihrer Constitution, so bedingt dieser Typus auch ein gleiches Verhalten, einen

typischen Vorgang der Zersetzung. Ueberall, wo man noch mit Sicherheit eine Anzahl Verbindungen als homolog erkannt hat, ist der Modus ihrer Bildung und Zersetzung der gleiche, und es kann z. B. nicht ein solches Glied unter denselben Bedingungen als Zersetzungsproduct einen Alkohol liefern, wo das nächstfolgende einen Aldehyd giebt, u. dgl.

In diesem Falle aber wäre man, wenn Salicyl- und Anissäure z. B. als homologe Verbindungen im engeren Sinne aufgefafst werden, denen sich als drittes Glied die Phloretinsäure anschlösse.

$C_{14}H_6O_6$ Salicylsäure.
$C_{16}H_8O_6$ Anissäure.
$C_{18}H_{10}O_6$ Phloretinsäure.

Die Salicylsäure giebt bei der Zersetzung mit Baryt Phenyloxydhydrat, einen Alkohol, die Anissäure aber Anisol, einen Doppeläther. Diese Thatsache ist mit einer wahren Homologie der ursprünglichen Verbindungen nicht vereinbar.

Der Siedepunkt des Phenylhydrats liegt bei 187°. Das Gesetz, dafs sich die Siedepunkte beim Fortschreiten um C_2H_2 um 19° erhöhen, verlangt dann für das Anisol 203°. Dieses kocht aber schon bei 187°, und auch das ist ein Beweis, dafs Phenylhydrat und Anisol nicht homolog im eigentlichen Sinne sein können. Die wahren homologen Glieder des Phenylhydrats sind der Benzalkohol, der bei 206° siedet, und der bisher unbekannte Xylylalkohol, dessen theoretischer Siedepunkt = 225° ist.

Wäre die Anissäure mit der Salicylsäure von gleicher Molecularconstitution, so müfste sie ferner zweibasisch sein, während man bisher nur einbasische Salze derselben kennt.

Die Anissäure giebt weiter in der Form ihres Kalksalzes mit ameisensaurem Kalk destillirt den Anisylaldehyd (Piria). Die Salicylsäure theilt dieses Verhalten nicht.

Eine sehr grofse Uebereinstimmung aber herrscht in allen diesen Fällen zwischen der Salicyl- und Phloretinsäure.

Man wird, hoffe ich, nach dem Vorhergehenden kaum einen wesentlichen Beweis für die Analogie dieser beiden Säuren vermissen, und ich kann hinzufügen, dafs, wie ich mich durch den Versuch überzeugt habe, man bei der Destillation von phloretinsaurem mit ameisensaurem Kalk keine Spur eines Aldehyds, sondern wieder nur die Verbindung $C_{16}H_{10}O_2$ erhält.

Was den Siedepunkt der Verbindung angeht, so machte die verhältnifsmäfsig kleine Menge Material, die ich besafs, die Bestimmung unsicher, und ich kann ihn nicht genau angeben; doch scheint es, dafs er in der Nähe von 220° liegt.

Alle die anderen gemachten Vergleiche aber bestimmen mich, anzunehmen, dafs die Verbindung $C_{16}H_{10}O_2$ nichts anderes ist, als der Alkohol der Xylenylreihe, der sich zu dem von Cahours entdeckten Xylol verhält wie Phenylalkohol zu Benzol.

In der That hat man, wenn die Anissäure mit der Salicyl- und Phloretinsäure von gleicher Constitution ist, in der Auffassung ihrer Zersetzungsproducte nur die Wahl zwischen den Formeln :

$$C_{12}H_6O_2 = \left.\begin{matrix}C_{10}H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}\text{? oder aber } \left.\begin{matrix}C_{12}H_5O\\HO\end{matrix}\right\}\text{Phenylalkohol.}$$

$$C_{14}H_8O_2 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_5O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}\text{Anisol} \quad \left.\begin{matrix}C_{14}H_7O\\HO\end{matrix}\right\}\text{Toluenyl(Benz)alkohol}$$

$$C_{16}H_{10}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_7O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}C_{16}H_9O\\HO\end{matrix}\right\}\text{Xylenylalkohol.}$$

Sehen wir aber auch von der Characteristik der Siedepunkte, des specifischen Gewichtes, den äufseren physikalischen Eigenschaften, des Geruchs, der Dünnflüssigkeit u. s. w. ab, in welchen Beziehungen allein sich Anisol und Phenetol von Phenylalkohol und der hier näher zu bestimmenden Verbindung $C_{16}H_{10}O_2$ ganz wesentlich unterscheiden, so bleibt noch

eine Reaction übrig, vermöge deren vielleicht man die Frage wird entscheiden können.

Das vorausgehende Glied, der Benzalkohol, giebt mit Chromsäure oxydirt Benzoësäure; der Xylenylalkohol sollte dann wohl Noad's Toluylsäure geben.

Ich werde, wenn ich wieder Material besitze, den Versuch nachholen.

(Dann aber, könnte man weiter schliefsen, mufs der Phenylalkohol bei gleicher Behandlung die Säure $\left.\begin{matrix}C_{12}H_3O_3\\HO\end{matrix}\right\}$ liefern, die noch nicht daraus erhalten worden ist.*)

Wie dem auch sein mochte, es liefs sich erwarten, dafs in $\left.\begin{matrix}C_{14}H_7O\\HO\end{matrix}\right\}$ eben so der Wasserstoff durch Kalium ersetzbar sei, wie im Phenylalkohol, und mittelst dieser Verbindung mufste man zu Doppeläthern der gesuchten Art gelangen können.

Der aus Bittermandelöl darstellbare Benzoëalkohol stand mir nicht sogleich zu Gebote, dagegen besafs ich eine Quan-

---

*) Es hätte sich, von den vorhergehenden Gesichtspunkten ausgehend, für die Uebereinstimmung oder Verschiedenheit der Constitution der abgehandelten Verbindung mit dem Anisol auch noch der Beweis liefern lassen können, dafs auf demselben Wege, auf welchem Cahours das Anisol künstlich zusammengesetzt hat (aus Phenyloxydkali und Jodmethyl), auch aus $\left.\begin{matrix}C_{14}H_7O\\HO\end{matrix}\right\}$ und Jodmethyl das fragliche $C_{16}H_{10}O_2$ oder eine isomere Verbindung erhalten werden könne. $\left.\begin{matrix}C_{14}H_7O\\HO\end{matrix}\right\}$ ist Benzalkohol. Dieselbe Formel hat nach den Angaben Williamson's und Fairlie's der bei 203° siedende Theil des Kreosots, und nach diesen Chemikern ist also Kresyloxydhydrat die dem Phenylalkohol nächste homologe Verbindung. Man hat daher schon die Vermuthung ausgesprochen, diese beiden Körper seien identisch (R. Wagner in Gerhardt's Lehrbuch, S. 25). Nach den Beschreibungen der Eigenschaften möchte übrigens wohl nur der Siedepunkt ganz übereinstimmen.

tität ächtes Kreosot. Ich versuchte daher zuvörderst, aus diesem eine Kaliverbindung zu erhalten. Ueber dieselbe liegen schon einige Angaben vor. Reichenbach hat Krystalle beobachtet, wenn Aetzkali auf Kreosot einwirkte. v. Gorup-Besanez (diese Annalen LXXXVI, 223) konnte sie auf diesem Wege nicht erhalten, aber auch eben so wenig, als er Kreosot mit Kalium behandelte. Die erstere Methode gelang auch mir nicht, allein bei Anwendung von Kalium gelang die Darstellung der gewünschten Verbindung ziemlich leicht.

Das zu den Versuchen dienende Kreosot war ächtes Buchenholztheer-Kreosot, aus derselben verläfslichen Bezugsquelle, der v. Gorup-Besanez das zu seiner letzten Untersuchung dienende entnommen hatte. Mit Eisenchlorid geschüttelt nahm es eine gelbröthliche, keineswegs aber blaue oder violette Farbe an; es löste sich in verdünnter Essigsäure theilweise, in Eisessig vollkommen.

Das Kreosot (3 bis 4 Loth) wurde in einem kleinen Becherglase auf etwa 35 bis 40° erwärmt und unter Umrühren wohl getrocknetes Kalium eingetragen. Es beginnt eine Wasserstoffentwickelung, unter welcher in kurzer Zeit das Kalium, indem es schmilzt, aufgelöst wird. Durch das Eintragen neuer Kaliumstückchen erhält sich die Temperatur meistens von selbst auf 40 bis 50°. Es ist wichtig, sie nicht zu überschreiten und fortwährend umzurühren, weil sie sonst leicht bis zur Entzündung heftig werden kann. Stieg das Thermometer auf diese Höhe, so wurde das Gefäfs in bereit gehaltenem Wasser abgekühlt, dagegen wurde sie auch nicht unter 30° sinken gelassen.

Es wurde mit dem Eintragen so lange fortgefahren, als noch Kalium unter Gasentwickelung verschwand.

Dabei wurde die Masse immer dickflüssiger, schleimiger und bekam zuletzt eine Farbe, etwa wie Malagawein. In

dieser Periode zersetzte das Kalium nur mehr träge und man konnte etwas höher erwärmen, wobei Sorge getragen wurde, nicht zu viel Kalium überschüssig hinzuzubringen. Endlich hörte sie auf flüssig zu sein, wurde während des Rührens immer steifer, und als sie in diesem Zustande erkaltete, hatte sie eine salbenartige Consistenz und eine grauröthliche Farbe. Sie wurde sogleich zwischen mehrere Lagen weichen weifsen Fliefspapiers gebracht und allmälig, aber zuletzt unter starkem Druck, in einer Schraubenpresse abgeprefst. Dabei zieht sich noch eine gewisse Menge unzersetztes Oel in das Papier. Hierauf wurde sie in siedendem Aether aufgelöst. Sie löst sich leicht; die Lösung wurde noch warm durch doppelt gelegtes Leinen filtrirt. Gleich nach dem Auskühlen des Aethers erfüllt sich die Flüssigkeit mit Krystallen, die endlich das Ganze breiig erstarren machen. Diese wurden wieder auf Leinen gebracht und die Flüssigkeit stark abgeprefst. So erhielt man eine weiche Krystallmasse von sehr schönem, fast silberartigem Aussehen; unter dem Mikroscope erscheint sie bestehend aus flachen, unregelmäfsigen Blättchen. Sie konnte mit dem kleinen Rückhalt an Aether in einem gut eingeriebenen Glase die längste Zeit ohne Veränderung aufbewahrt werden. Wasser zersetzt sie sehr schnell; es geht Kali in Lösung und Oeltropfen scheiden sich aus. Ich habe die Operation in dieser Weise mehrmals ausgeführt, ohne dafs sie mir je mifslungen wäre.

Diese Kaliverbindung wurde mit Jodäthyl und Jodmethyl mit den bekannten Vorsichtsmafsregeln zersetzt. Die erhaltenen Producte zeigten jedoch nach sorgfältiger Reinigung keineswegs die vermuthete Zusammensetzung, sie sind weder isomer mit Phenetol, noch weniger mit dem beschriebenen $C_{16}H_{10}O_2$ identisch und homolog. Das Kreosot Kali entspricht, so weit meine Erfahrungen bis jetzt reichen, auch nicht einer Verbindung von der Formel $\left.\begin{matrix}C_{14}H_7O \\ KO\end{matrix}\right\}$.

Ich werde die darauf bezüglichen Daten in einer späteren Mittheilung anführen, wenn ich sie mehr als bisher vervollständigt haben werde, denn der Gegenstand verlangt eine ausführlichere Behandlung.

Der Nachweis, dafs die Salicylsäure zweibasisch ist, verlangt, dafs man die Auffassung über ihre Constitution ganz wesentlich ändert.

Limpricht (diese Annalen XCVIII, 256) und List (Gmelin's Handbuch) haben hierüber schon Andeutungen gemacht. Was von ihr gilt, gilt dann natürlich auch für die Phloretinsäure.

Man konnte bisher in diesen Säuren und ihren Homologen Radicale annehmen, die 4 Aeq. Sauerstoff enthalten, $\left.\begin{matrix} C_nH_{n-9}O_4, O \\ HO \end{matrix}\right\}$. Diese Radicale selbst konnte man verschieden auffassen, und sie entweder als substituirte Formyle, in denen der Wasserstoff durch $(C_nH_{n-7}O_2)$ ersetzt ist, oder, wie Gerhardt vorzog, sie als mit Kohlensäure gepaarte Radicale nehmen, z. B. :

$$\underbrace{C_{14}H_5O_4}_{\text{Salicyl.}} = C_2(C_{12}H_5O_2)O_2 \text{ oder } C_{12}H_5, C_2O_4.$$

Nunmehr aber kann, nicht wie früher, nur 1 O, sondern es müssen 2 O aufserhalb des Radicals (im Anhydrid) gedacht werden und man hat dann :

$$\underbrace{C_{14}H_6O_6}_{\text{Salicylsäure.}} = \left.\begin{matrix} C_{14}H_4O_2, O_2 \\ 2\,HO \end{matrix}\right\}.$$

Hier ist $C_{14}H_4O_2$ äquivalent H_2, ein Doppelatom, dazu das oxydbildende O_2 und im Hydratzustande verbunden mit 2 HO

$$= \left(C_{14}H_4O_2 \begin{cases} O, HO \\ O, HO \end{cases}\right).$$

Die Reihe der homologen Radicale ist dann :

$C_{12}H_2O_2$?
$C_{14}H_4O_2$ Salicyl
$C_{16}H_6O_2$?
$C_{18}H_8O_2$ Phloretyl
u. s. w.

Zwei- oder mehrbasische Radicale nun treten, wo sie Verbindungen bilden, allerdings immer als Ganzes, untrennbar, auf, allein demungeachtet mufs ein solcher Complex als zusammengesetzt, also in der Idee auflösbar gedacht werden können.

Im vorliegenden Falle aber können unmöglich diese beiden Atome, die das Aequivalent des Radicals bilden, nur geradezu halbirt werden $\left(\text{z. B. Salicyl } C_{14}H_4O_2 = \left.\begin{matrix} C_7H_2O \\ C_7H_2O \end{matrix}\right\}\right)$, sondern dieses Doppelatom enthält, so scheint es, zwei Atome verschiedener Art, davon das eine allen, das andere keinen Sauerstoff enthält.

Wenn man die Zersetzungsvorgänge dieser Säuren berücksichtigt, bei denen vornehmlich leicht C_2 austreten können, so könnte man versucht sein, in diesen Radicalen Formyl (Formoxyl) als Paarling anzunehmen, welches in solchen Fällen als C_2O_4 abgeschieden wird, so dafs man hätte :

$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_{12}H_3 \\ C_2HO_2 \end{matrix}\right\}}_{\text{Salicyl}}$ $\underbrace{\left.\begin{matrix} C_{14}H_5 \\ C_2HO_2 \end{matrix}\right\}}_{?}$ $\underbrace{\left.\begin{matrix} C_{16}H_7 \\ C_2HO_2 \end{matrix}\right\}}_{\text{Phloretyl}}$ und dem entsprechend

$\left.\begin{matrix} C_{12}H_3 \\ C_2\ H_3 \end{matrix}\right\}$ $\left.\begin{matrix} C_{14}H_5 \\ C_2\ H_3 \end{matrix}\right\}$ $\left.\begin{matrix} C_{16}H_7 \\ C_2\ H_3 \end{matrix}\right\}$.

Hieraus würde die Parallele folgen :

$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_{12}H_3,\ O \\ C_2HO_2,\ O \end{matrix}\right\}}_{\text{Salicylsäureanhydrit}}$ $\underbrace{\left.\begin{matrix} C_{12}H_3,\ O \\ C_2\ H_3,\ O \end{matrix}\right\}}_{\text{Saliretin}}$

$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_{12}H_3,\ O,\ HO \\ C_2HO_2,\ O,\ HO \end{matrix}\right\}}_{\text{Salicylsäurehydrat}}$ $\underbrace{\left.\begin{matrix} C_{12}H_3,\ O,\ HO \\ C_2\ H_3,\ O,\ HO \end{matrix}\right\}}_{\text{Saligenin}}$

u. s. w.

Es machten sich ungefähr dieselben Beziehungen geltend, wie z. B. zwischen

$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_8H_9\end{matrix}\right\}}_{\text{Aethylbutylradical}}$ und $\underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_8H_7O_2\end{matrix}\right\}}_{\text{Radical der Butteressigsäure}}$, dann $\underbrace{\left.\begin{matrix}C_8H_9\\C_{12}H_{11}\end{matrix}\right\}}_{\text{Aethylcapryl}}$ und $\underbrace{\left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\C_{12}H_9O_2\end{matrix}\right\}}_{\text{Buttercapronsäureradical}}$

u. s. w.

Ja man kann vielleicht, ohne sehr gegen die Wahrscheinlichkeit zu verstofsen, auch die neuentdeckten zweisäurigen Alkohole von Wurtz ähnlich deuten.

Im Grunde sind freilich auch die Oxydhydrate der vorstehenden binären Radicale zweisäurige Alkohole, und diejenigen, deren Beschreibung Wurtz kürzlich mitgetheilt hat (diese Annalen C, 110 und 116), gehören vielleicht nur anderen Reihen an. So z. B. könnte die Verbindung $\left.\begin{matrix}C_4H_4, O_2\\2\,HO\end{matrix}\right\}$, in welcher Wurtz das Radical C_4H_4 annimmt, eben so gut sein $= \left(\begin{matrix}C_2H, O, HO\\C_2H_3, O, HO\end{matrix}\right\}$, dann $\left.\begin{matrix}C_6H_6, O_2\\2\,HO\end{matrix}\right\} = \left(\begin{matrix}C_4H_3, O, HO\\C_2H_3, O, HO\end{matrix}\right)$ u. s. w.

Das setzt allerdings voraus, dafs das Oel des ölbildenden Gases $\left(\begin{matrix}C_2H, Cl\\C_2H_3, Cl\end{matrix}\right)$ sei. Nach der gewöhnlichen Anschauungsweise aber ist es $\left.\begin{matrix}C_4H_3, Cl\\H, Cl\end{matrix}\right)$ oder $\left(\begin{matrix}C_4H_3, H\\Cl, Cl\end{matrix}\right)$, enthält also dann Cl zum Theil in der Form von HCl, und es ist auffallend genug, dafs dasselbe sich nicht diesem Theile nach durch Silberoxyd ausfällen läfst. — Die Ansicht dieser gepaarten, Doppel- oder zweisäurigen Alkohole und Aether, denen dann Doppel- oder zweibasische Säuren entsprechen müssen, ist überhaupt einer sehr grofsen Ausdehnung fähig, und es könnten z. B. auch gewisse isomere Säuren hierher gezählt werden.

So die kürzlich von **Debus** beschriebene Glyoxylsäure, die mit der Ameisensäure polymer ist, die gewissermafsen das erste Glied einer Reihe ausmachen würde.

$$\left(\begin{matrix} C_2HO_2, & O, & HO \\ C_2HO_2, & O, & HO \end{matrix}\right) \ldots \left(\begin{matrix} C_2HO_2, & O, & HO \\ C_4H_3O_2, & O, & HO \end{matrix}\right) \ldots \left(\begin{matrix} C_4H_3O_2, & O, & HO \\ C_8H_7O_2, & O, & HO \end{matrix}\right)$$

Glyoxylsäure. ? Butteressigsäure.

Es ist der Fall einer solchen Polymerie dem zwischen der Cyansäure und Cyanursäure nicht unähnlich.

Giebt es dann einen zweisäurigen Alkohol von der Formel $\left(\begin{matrix} C_6H_5O, & HO \\ C_2H_3O, & HO \end{matrix}\right)$ = Allylmethylalkohol, so müfste diesem auch eine zweibasische Säure = $\left(\begin{matrix} C_6H_3O_2, & O, & HO \\ C_2HO_2, & O, & HO \end{matrix}\right)$ = Acrylameisensäure entsprechen, ein Verhältnifs, welches auf die Reihe der Bernsteinsäure führen könnte, u. s. w.

Es ist nicht zu verkennen, dafs nach diesen Ansichten, die übrigens nicht den Anspruch machen, mehr zu sein, als eine Vermuthung, diese Säuren (Salicylsäure, Phloretinsäure u. a.) bis zu einem gewissen Grade mit gepaarten Aethern übereinkämen, saure Hydratverbindungen dieser Art wären, während die Anhydride ihrer Constitution nach genau solchen Körpern entsprächen.

Darauf, dafs hier ein von andern, einbasischen Säuren abweichendes Verhältnifs statt hat, scheint auch das Anhydrid der Salicylsäure hinzuweisen, das **Gerhardt** darzustellen versucht hat.

Der Körper, den **Gerhardt** als wasserfreie Salicylsäure beschreibt, zeigt sehr wenig die sonst wahrgenommenen Eigenschaften anderer Anhydride, ist auch nicht analysirt, und wurde blofs wegen seines Verhaltens gegen Alkalien für dieses genommen. Daneben wird ein Körper, das Salicylid = $C_{28}H_8O_8$ erhalten, der um 2 HO ärmer ist, als das Anhydrid, dessen Constitution vorläufig mit den des Lactids verglichen wird.

Die eben vorgetragene Auffassung würde dann ferner ganz gut die entschieden saure Natur der bislang als der Aldehyd von $C_{14}H_6O_4 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_4\\H\end{matrix}\right\}$ betrachteten salicyligen Säure erklären. Diese wäre dann Ameisensäure, gepaart mit dem Hydrür $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}$; man hätte:

$$\underbrace{\left(\begin{matrix}C_{12}H_5O, & C_2HO_2, & O\\HO & HO & \end{matrix}\right)}_{\text{Salicylsäure}} \quad \cdots\cdots \quad \underbrace{\left(\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\} \begin{matrix}C_2HO_2, & O\\HO & \end{matrix}\right)}_{\text{Salicylige Säure}}$$

und ihr Vermögen, Salze zu geben, läge nothwendig in ihrer Natur, so wie es auch klar wäre, dafs der Wasserstoff von $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}$ durch Alkoholradicale ersetzbar ist, z. B.

$$\left(\begin{matrix}C_{12}H_5, & C_2HO_2, & O\\C_2H_3 & HO & \end{matrix}\right) = \text{Gaultheriaöl.}$$

Auch eine solche Verbindung mufs sich natürlich als Säure verhalten. Endlich wird man daran erinnert, dafs eine gewisse Uebereinstimmung bestände zwischen gewissen gepaarten Säuren anderer Reihen und den vorliegenden, wenn man diese Annahme zugiebt.

Die gegenwärtig geläufigste Anschauung der Milchsäure z. B. und ihrer Homologen ist die, dafs sie mit Aldehyden (Hydrüren) gepaarte Ameisensäuren sind; dieselbe Auffassung hat man unter anderen von der Mandelsäure, und so hätte man etwa folgende Analogieen:

$\underbrace{\left(\begin{matrix}C_2HO_2, & C_2HO_2, & O\\H & HO & \end{matrix}\right)}_{\text{Glycolsäure.}}$		
$\underbrace{\left(\begin{matrix}C_2HO_2, & C_4H_5O_2, & O\\H & HO & \end{matrix}\right)}_{\text{Milchsäure.}}$	$\underbrace{\left(\begin{matrix}C_{14}H_5O_2, & C_2HO_2, & O\\H & HO & \end{matrix}\right)}_{\text{Mandelsäure.}}$	$\underbrace{\left(\begin{matrix}C_{12}H_5, & C_2HO_2, & O\\H & HO & \end{matrix}\right)}_{\text{Salicylige Säure.}}$
$\underbrace{\left(\begin{matrix}C_2HO_2, & C_{10}H_9O_2, & O\\H & HO & \end{matrix}\right)}_{\text{Leucinsäure.}}$		

Sehr von Interesse wäre es nun, zu wissen, worin die Isomerie der Oxybenzoësäure mit der Salicylsäure begründet ist und die den anderen Homologen entsprechenden Isomeren kennen zu lernen.

Vielleicht ist diese Säure das der Anissäure vorausgehende Glied und sie läfst sich betrachten als $\left.\begin{matrix} C_2(C_{12}H_5O_2)O_2, O \\ HO \end{matrix}\right\}$, als eine durch $C_{12}H_5O_2$ substituirte Ameisensäure.

Wenn hier von Radicalen geredet wurde, deren Verbindungen man im Uebrigen noch nicht kennt, so war von dem Grundsatz ausgegangen, dafs es genügt, von einer Reihe ein Glied zu kennen, um danach diese vollständig zu construiren, weil unmöglich ein Radical vereinzelt sein kann, sondern nach oben und unten homologe Glieder haben mufs.

Ich werde nun auch das zweite, durch Spaltung des Phloretins entstehende Product einer näheren Untersuchung unterziehen und dadurch zu einer bestimmteren Deutung des Phloridzins zu gelangen suchen. Schon jetzt ist die Ansicht nahe gelegt, dafs es den neutralen Salzen der Phloretinsäure entspricht, in welchen die beiden Wasseräquivalente durch die Aether $C_{12}H_5O_4, O$ (dessen Alkohol $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_4, O \\ HO \end{matrix}\right\}$ $= C_{12}H_6O_6$, Phlorogluein wäre) und $C_{12}H_{11}O_{10}, O$ (davon der Alkohol $\left.\begin{matrix} C_{12}H_{11}O_{10}, O \\ HO \end{matrix}\right\}$ = Zucker) vertreten sind. Man hätte dann:

$$\underbrace{C_{42}H_{24}O_{20}}_{\text{Phloridzin}} = \left(C_{18}H_8O_2 \left\{\begin{matrix} O, & C_{12}H_5O_4, & O \\ O, & C_{12}H_{11}O_{10}, & O \end{matrix}\right.\right) \text{ und}$$

$$\underbrace{C_{30}H_{14}O_{10}}_{\text{Phloretin.}} = \left(C_{18}H_8O_2 \left\{\begin{matrix} O, & C_{12}H_5O_4, O \\ O, & HO \end{matrix}\right.\right).$$

Gasbrenner aus Speckstein.

Ich glaube allen Chemikern, die sich des Leuchtgases in ihren Laboratorien bedienen, einen Dienst zu erzeigen, wenn ich sie auf die „Gasbrenner aus Speckstein" aufmerksam mache, welche von J. Schwarz in Nürnberg fabricirt werden; sie haben den grofsen Vorzug vor den Gasbrennern aus Metall, dafs man die Flamme auf eine jede beliebige Höhe stellen und die Temperatur regeln kann, und dafs die Flamme nicht zurückschlägt. Auf der beigegebenen Zeichnung (Fig. 2 auf Tafel I) sind drei Brenner in natürlicher Gröfse; die mit den breiten siebförmigen Oeffnungen haben den Vortheil, dafs sich die Flamme mehr ausbreitet und das Gas ruhiger ausströmt. Der Preis derselben ist Nr. 1 36 kr., Nr. 2 48 kr. und Nr. 3 1 fl. per Stück.

J. L.

Ueber einen Gasapparat zu organischen Analysen und zum Glühen von Röhren;

von Dr. *Julius Lehmann* in Dresden.

In den meisten gröfseren chemischen Laboratorien hat bereits das Gas als Heizmaterial den Spiritus und in vielen Fällen auch die Holzkohlen verdrängt. Und das mit Recht. Denn dasselbe ermöglicht nicht allein eine viel gröfsere Reinlichkeit und Bequemlichkeit bei chemischen Arbeiten, insbesondere anstatt der Holzkohlen, sondern ist auch ein gleichmäfsig billigeres Heizmaterial als der Spiritus, der schon bei seinen sehr hohen Preisen an und für sich den Aufwand der

Laboratorien bedeutend erhöht, so wie durch sein fortwährendes Verdunsten und das häufige, nicht ganz correcte Füllen der Lampen Verluste verursacht, die bei grofsem Verbrauch nicht gering angeschlagen werden dürfen.

Je mehr man dieser Vortheile des Gases als Wärmequelle gewahr wurde, um so mehr war man bemüht, Gaslampen für die Laboratorien zu construiren, welche bei bequemer Handhabung den höchsten Heizeffect liefern sollten. In keiner Weise wurde diese Aufgabe so vortrefflich gelöst, als durch die höchst sinnreiche Construction, welche Professor Bunsen denselben zu geben wufste. Diese Lampen haben nicht allein vor anderen den Vorzug, dafs sie den höchsten Heizeffect erzielen, den das Leuchtgas unter gewöhnlichen Verhältnissen zu leisten im Stande ist, sondern sind auch ihrer einfachen Construction wegen leicht zu handhaben und äufserst billig zu beschaffen. In Folge dessen bleibt bei der Construction solcher Lampen, welche in den Laboratorien nur zum Erhitzen von Flüssigkeiten oder zum Glühen gebraucht werden sollen, nichts mehr zu wünschen übrig, wenn keine besonders höhere Temperatur, als die der Berzelius'schen Weingeistlampe, erforderlich ist.

Ganz anders verhält es sich nun mit den Gaslampen zu den Elementaranalysen. Obgleich schon verschiedene Gasapparate zu diesem Zweck vorhanden sind, so mufs man doch nach genauerer Beurtheilung derselben gestehen, dafs bis jetzt noch keiner derselben allen den Anforderungen entspräche, welche an ihn gestellt werden können. Der Hauptsache nach leiden sie an dem gemeinschaftlichen Fehler, dafs durch sie kein hinreichender Grad von Hitze erzeugt werden kann, um eine vollständige Verbrennung organischer Körper ohne Sauerstoff zu bewerkstelligen, und man defswegen genöthigt ist, bei ihrer Benutzung von dem Liebig'schen Verfahren abzusehen, welches seiner Einfachheit wegen

so vortrefflich ist. Sonst haben sie unter anderen noch die Nachtheile, häufig Reparaturen zu bedürfen und durch ihre Complicirtheit kostspielig zu sein.

Specieller auf die zu diesem Zweck vorhandenen Apparate von Hofmann, Magnus, Baumhauer u. s. w. einzugehen und deren gegenseitige Mängel und Vorzüge zu beschreiben, liegt hier nicht in Absicht, wohl aber denselben einen neuen an die Seite zu setzen, bei welchem ich versuchte, allen den Anforderungen zu entsprechen, welche an einen solchen Apparat gemacht werden können, so wie auch sonst noch andere Vortheile damit zu gewähren.

Dieser von mir schon seit mehreren Monaten in der polytechnischen Schule zu Dresden construirte Apparat ist in Fig. 3 auf Tafel I in ein Sechstel natürlicher Gröfse abgebildet. Er besteht aus 12 Bunsen'schen Lampen, deren eine jede nur darin von der ursprünglichen abweicht, dafs sie, wie Fig. 4 in natürlicher Gröfse zeigt, einen Gashahn *a* besitzt, der senkrecht in das Gasleitungsrohr *b* eingeschraubt ist. Der Fufs derselben besteht aus einer nur 1″ breiten Eisenplatte *c*, weil die Lampen so nahe neben einander gestellt werden müssen, dafs sich die Flammen an der zu erhitzenden Röhre gegenseitig berühren und so eine fortlaufende Spitzflamme bilden können. Diese Lampen *aa* .... in Fig. 3 sind vermittelst Caoutchoucröhren *bb* .... mit dem Gasleitungsröhrensystem *DD* des Apparates verbunden. Letzteres ruht auf zwei hölzernen Füfsen *ff* und besteht aus einem 23″ langen kupfernen Rohre *dd*, von welchem rechtwinkelig in gleichen Entfernungen zwölf Stück 3″ lange Röhren *cc* ..... auslaufen, die sich im ersteren eingelöthet befinden und den Durchmesser der Gasleitungsröhren *b* in Fig. 4 haben. Wenn der Apparat in Thätigkeit gebracht werden soll, so wird das Rohr *dd* mittelst eines Caoutchoucschlauches bei *g* mit der allgemeinen Gasleitung in Verbin-

dung gesetzt. Um die 12 Lampen vollständig mit Gas zu speisen, ist eine lichte Weite von ¾″ der allgemeinen Gasleitungsröhre erforderlich. Zur gemeinschaftlichen Unterlage des bis jetzt beschriebenen Lampen- und Röhrensystems dient eine Holzplatte *E*, die an der einen langen Seite eine Rinne *hh* hat, in welche die beiden Eisenstäbe *ii* dermafsen eingelassen sind, dafs sie sich gegenseitig genähert oder einander entrückt werden können. Zu der Befestigung an ihren Bestimmungsorten haben sie an den unteren Enden Schraubengewinde *kk* und Schrauben, mit welchen sie gegen die Platte fest angeschraubt werden. Die beiden unteren, an den Stäben befindlichen Schieber *ll* dienen als Glasröhrenhalter, während auf die beiden oberen *mm* ein eiserner Stab gelegt wird, von dessen Mitte ein 1″ langes, rinnenförmig gebogenes Platinblech *n* an Platindrähten zur Unterstützung der glühenden Glasröhren herunterhängt. Ueber diesen eisernen Stab werden noch drei dachförmige, aus Chamottenmasse gearbeitete Stücke *ooo* gelegt, damit die Hitze der Flamme wieder von da auf die obere Seite der Glasröhren heftig zurückwirken kann und zu gleicher Zeit der Chemiker dadurch von der Hitze nicht zu leiden hat.

Die Vortheile, welche dieser Apparat gewährt, bestehen darin :

1) dafs man durch denselben vermittelst seines hohen Hitzeeffects in den Stand gesetzt ist, die Verbrennungen organischer Körper nach dem Liebig'schen Verfahren zu bewerkstelligen, aber auch Processe in Röhren vor sich gehen lassen zu können, bei welchen letztere in einem sehr glühenden Zustand mit den in denselben befindlichen Körpern gebracht werden müssen, wie z. B. bei Reductionen von Metalloxyden mit Wasserstoffgas, bei der Darstellung von Chlorverbindungen u. s. w.

2) dafs durch das Anbringen eines Hahnes an jeder einzelnen Lampe mit der Erhitzung der Röhren Zoll für Zoll vorwärts geschritten, oder, je nach Bedarf, die eine oder andere Stelle schnell zum Glühen gebracht werden kann;

3) dafs die einzelnen Lampen, wenn der Apparat nicht im Ganzen gebraucht wird, mit gröfster Leichtigkeit abgenommen werden können, um zum gewöhnlichen Gebrauch im Laboratorium zu dienen;

4) die Beweglichkeit der beiden Stäbe *ii* ermöglicht das Erhitzen von Röhren ganz verschiedener Längen;

5) an das Gasleitungsröhrensystem lassen sich nach Bedarf nur eine oder mehrere der Lampen anfügen und die übrigen Oeffnungen der Röhren *c* mit Korken verstopfen;

6) dieser Apparat, welchen ich von Herrn Mechanikus Bürger in Dresden anfertigen liefs, ist seiner einfachen Construction wegen um die Hälfte billiger, als die früheren.

Einflufs der Temperatur und einiger anderer Umstände auf die Empfindlichkeit der Jodamylum-Reaction;

von *R. Fresenius.*

Die Jodamylum-Reaction ist zur Entdeckung des Jods in seinen Verbindungen, wie auch als Kennzeichen der Beendigung vieler für die Mafsanalyse wichtiger, mit titrirter Jodlösung hervorzubringender chemischer Processe so wichtig geworden, dafs es mir nothwendig schien, den Grund der Widersprüche aufzusuchen, welche sich in Betreff der Empfindlichkeit der fraglichen Reaction in den Angaben der Lehrbücher finden.

Einige Versuche lehrten mich bald, dafs die Temperatur, bei welcher man die Reaction hervorzurufen sucht, von gröfstem Einflusse auf ihre Empfindlichkeit ist, sowie dafs es ganz verschiedene Verdünnungen sind, bei welchen die Reaction überhaupt noch eintritt, und bei welchen andererseits eine einmal entstandene wieder verschwindet. Die Thatsache, welche sich bei meinen Versuchen weiter ergab, dafs auch die Anwesenheit von Säuren und Salzen von Einflufs auf die Empfindlichkeit der Reaction ist, weist deutlich darauf hin, dafs das Nichteintreten oder Wiederverschwinden derselben bedingt ist durch eine Auflösung des Jodamylums zur ungefärbten Flüssigkeit, welche bei höherer Temperatur und in reinem Wasser leichter als bei niederer Temperatur und in mit Säuren oder Salzen versetztem Wasser erfolgt.

Erste Reihe von Versuchen.

Ich stellte mir Lösungen von Jodkalium in destillirtem Wasser dar, die concentrirteste enthielt $\frac{1}{5000}$, die verdünnteste $\frac{1}{500000}$.

Je 40 Cubikcentimeter einer solchen Lösung wurden mit 1 CC. dünnem, gleichmäfsigem, durch Decantiren etwas geklärtem, aus reinster Stärke bereitetem Kleister in Cylindern von 2 Centimeter Durchmesser versetzt, dann auf die Temperatur gebracht, bei welcher beobachtet werden sollte. Man fügte nun vorsichtig 2 Tropfen einer concentrirten Auflösung von Untersalpetersäure in Schwefelsäurehydrat zu, schüttelte, erhielt bei der gewünschten Temperatur und beobachtete nach $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde, und zwar bei den gröfseren Verdünnungen in der Art, dafs der Cylinder auf weifses Papier gestellt und von oben durch die Flüssigkeit nach letzterem gesehen wurde.

Folgende Tabelle belehrt über die erhaltenen Resultate :

Verdünnung		Temperatur in Graden Celsius			
Jodkalium-gehalt	Jod-gehalt	0°	13°	20°	30°
$\frac{1}{50000}$	$\frac{1}{66000}$	tief blau	tief blau	sehr deutlich blau	deutlich blau
$\frac{1}{75000}$	$\frac{1}{99000}$	„	„	deutlich blau	deutlich hellblau
$\frac{1}{100000}$	$\frac{1}{132000}$	„	sehr stark blau	sehr deutlich hellblau	kaum sichtbare Neigung ins Bläuliche
$\frac{1}{150000}$	$\frac{1}{198000}$	„	heller, aber sehr deutlich blau	deutlich hellblau	farblos
$\frac{1}{200000}$	$\frac{1}{264000}$	sehr stark blau	blaſsblau	kaum röthlich	„
$\frac{1}{250000}$	$\frac{1}{330000}$	sehr deutlich blau	ganz schwach blau, jedoch noch deutlich	farblos	„
$\frac{1}{300000}$	$\frac{1}{396000}$	hell, aber sehr deutlich blau	farblos	„	„
$\frac{1}{400000}$	$\frac{1}{528000}$	sehr hell, aber noch ganz deutlich blau	„	„	„
$\frac{1}{500000}$	$\frac{1}{660000}$	eben noch bemerkbare, höchst geringe bläul. Färbung	„	„	„
$\frac{1}{600000}$	$\frac{1}{792000}$	farblos	„	„	„

Zweite Reihe von Versuchen.

Ich brachte zu je 500 CC. Wasser, beziehungsweise mit Säure u. s. w. versetztem Wasser, nach Hinzufügen von 5 CC. dünnem abgeklärtem Stärkekleister, eine Auflösung von Jod in Jodkaliumlösung, welche in 1 Cubikcentimeter 0,001 Grm. Jod enthielt, bis zum Eintreten einer geringen, aber deutlichen Bläuung, und bestimmte die Menge der zugesetzten Jodlösung.

1. Reines destillirtes Wasser.

500 CC. + 5 CC. Stärkekleister erforderten :

a. bei 0° C. 0,4 CC. Jodlösung
b. „ 14° „ 0,7 „ „
c. „ 28° „ 1,4 „ „

Bei a trat somit die Reaction ein, als das Verhältnifs des Jods zum Wasser war 1 : 1,250,000, bei b war es 1 : 714,286, bei c 1 : 357,143.

2. Mit Salzsäure versetztes Wasser.

500 CC. Wasser + 5 CC. Stärkekleister + 5 CC. Salzsäure von 1,12 spec. Gew. erforderten :

a. bei 0° C. 0,2 CC. Jodlösung
b. „ 18° „ 0,3 „ „
c. „ 28° „ 0,5 „ „

Bei a trat somit die Reaction ein, als das Verhältnifs des Jods zum Wasser war = 1 : 2,500,000, bei b war es 1 : 1,666,666, bei c 1 : 1,000,000.

3. Mit Schwefelsäure versetztes Wasser.

500 CC. Wasser + 5 CC. Stärkekleister + 10 CC. verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) erforderten :

bei 14° C. 0,3 CC. Jodlösung,

somit die gleiche Menge, wie das mit Salzsäure versetzte Wasser von derselben Temperatur.

4. Mit Essigsäure versetztes Wasser.

500 CC. Wasser + 5 CC. Stärkekleister + 10 CC. Essigsäure von 1,04 spec. Gewicht erforderten :

bei 14° C. 0,5 CC. Jodlösung.

5. Mit Chlornatrium versetztes Wasser.

450 CC. Wasser + 5 CC. Stärkekleister + 50 CC. gesättigter Lösung von reinem Chlornatrium erforderten :

bei 14° C. 0,2 CC. Jodlösung.

6. **Mit Chlornatrium und Salzsäure versetztes Wasser.**

450 CC. Wasser + 5 CC. Stärkekleister + 50 CC. gesättigter Chlornatriumlösung + 5 CC. Salzsäure von 1,12 spec. Gew. erforderten :

bei 14° C. 0,2 CC. Jodlösung.

Bei den zwei letzten Versuchen trat somit die Reaction ein, als das Verhältnifs des Jods zum Wasser war, wie 1 : 2,500,000.

Vergleicht man die Resultate der zweiten Versuchsreihe mit denen der ersten, so befremdet es auf den ersten Blick, dafs bei dieser die Reaction bei einer viel gröfseren Verdünnung bleibend eintrat, als sie bei jener hervorgerufen werden konnte. Es beruht diefs aber einfach auf dem Umstande, dafs bei letzterem Verfahren die Reaction da eintritt, wo die Jodlösung eintröpfelte, und dafs das einmal entstandene Jodamylum eine viel gröfsere Menge Wasser bedarf, um wieder gelöst zu werden, als welche nöthig ist, um das Eintreten der Reaction von Anfang an zu verhindern. Dafs dem in der That so sei, lehrt folgender Versuch.

50 CC. einer Lösung, welche $\frac{1}{100,000}$ Jodkalium oder $\frac{1}{132,000}$ Jod enthielt, wurden bei 14° C. mit Stärkekleister und dann mit einigen Tropfen einer Auflösung von Untersalpetersäure in Schwefelsäurehydrat versetzt und die blaue Flüssigkeit so lange mit Wasser von 14° C. versetzt, bis die Farbe der gleich war, welche ich bei der zweiten Versuchsreihe als Norm angenommen hatte. Es waren nöthig 450 CC. Wasser, somit betrug das Verhältnifs des Jods zum Wasser 1 : 1,320,000. Wäre die Jodkaliumlösung gleich anfangs bis zu diesem Grade, ja nur bis zum Verhältnifs 1 : 400,000 verdünnt worden, so wäre sie, wie die erste Versuchsreihe ergiebt, vollkommen farblos geblieben.

Aus den angeführten Versuchen ergeben sich folgende Schlüsse :

1. Wenn Jod in einer ein Jodmetall enthaltenden *sehr* verdünnten Lösung entdeckt werden soll, so ist es erforderlich, solche erst auf 0° abzukühlen und Sorge zu tragen, dafs derselben aufser dem das Jod frei machenden Agens (Untersalpetersäure, salpetrige Säure, Jodsäure, Chlor) auch etwas freie Säure, Salzsäure oder Schwefelsäure, zugesetzt wird. Bei Anwendung einer Auflösung von Untersalpetersäure in Schwefelsäurehydrat, oder von salpetrigsaurem Kali und Salzsäure, geschieht ein solcher Zusatz schon an und für sich.

2. Die Menge einer verdünnten Jodlösung, welche erforderlich ist, um eine etwas gröfsere Quantität mit Stärkekleister versetzten Wassers bläulich zu färben, ist bedeutend genug, um bei feineren Mafsanalysen Beachtung zu verdienen. — Den so entstehenden Fehler kann man durch eine geeignete Correction aufheben, doch hat man dabei wohl ins Auge zu fassen, dafs man bei dem Versuche, welcher der Correction als Grundlage dienen soll, möglichst genau dieselben Bedingungen (Temperatur, Salzgehalt, Gehalt an freier Säure u. s. w.) herstellt, welche bei der eigentlichen Analyse statt finden.

3. Bei den nach Bunsen's Methode ausgeführten Bestimmungen, bei welchen Chlorgas mit Wasserdampf in Jodkaliumlösung geleitet wird, hat man strenge darauf zu achten, dafs die Flüssigkeit vollkommen abgekühlt sei, ehe man den Versuch durch Zusatz von schwefliger Säure und schliefslich von Jodlösung beendigt.

Ueber die Borsäurefumarolen vom Monte Cerboli in Toscana;

von Prof. Dr. *C. Schmidt* in Dorpat.

---

2) Die von den Suffioni durchsetzten Kalklager *).

Der harte, hellgraue, feine Kalkspathadern führende Kalk (Calcare Alberese; Fucoïdenkalk), den die Fumarolen in der Thalsohle von Monte Cerboli aufs Mannigfaltigste nach allen Richtungen hin durchbrechen und zersetzen, kann durch Sprengen gröfserer Blöcke unmittelbar neben den Fumarolen leicht völlig unzersetzt erhalten werden. Die vorherrschend aus Gyps bestehenden Zersetzungsproducte desselben erfüllen die ganze Thalsohle und kleiden die Wände der Risse aus, denen die borsäure-, ammoniak-, kohlensäure- und schwefelwasserstoffhaltigen Dämpfe entströmen. Meneghini und Savi theilen ihn der *eocenen* Periode zu**), doch gelang es selbst den ausdauernden Bemühungen dieser ausgezeichneten Beobachter nicht mehr als etliche Fucoïden, bei Monte Cerboli namentlich Fucoïdes (Chondrites) protensus ***),

---

*) Ueber die Constitution der Suffioni selbst, ihre Mutterlaugen und deren Bildung durch Oxydation vgl. die erste Abhandlung in diesen Annalen XCVIII, 273 bis 286, namentlich S. 282.

**) Paolo Savi e G. Meneghini, Osservazioni stratigrafiche e paläontologiche concernenti la Geologia della Toscana e dei paesi limitrofi, in appendice alla memoria sulla struttura geologica delle Alpi, degli Apennini e dei Carpani di Sir Roderick J. Murchison. Firenze 1851. 8. S. 145 bis 155 und die beigefügte Uebersichtstafel : „Prospetto generale della geologia Toscana".

***) l. c. p. 150 : *Fucoïdes* (*Chondrites*) *protensus* (Savi e Meneghini) F. fronde compressa, lineari irregulariter pinnata; ramis alternis conformibus, simplicibus, erectis, longe protensis, extremitatibus conformibus, obtusis.

Fronda di circa 15″ di altezza, lineare di 3‴ di larghezza, irregolarmente pinnata, coi rami alterni, ma ad ineguale distanza,

aufzufinden. Er wechsellagert weiterhin mit grauem feinkörnigem, gleich versteinerungsarmem eocenem Mergelsandstein (Macigno), und wird im benachbarten Thale der Cecina, nach Volterra zu, von *miocenen* Schichten überdeckt, die daselbst von Nordost nach Südwest streichende, mit Gyps wechsellagernde Steinsalzlager von 5 bis 14 Meter Mächtigkeit umschliefsen. Letztere reichen bis in beträchtliche Tiefen hinab, die stärkste Salzbank wurde 1834 in 146 Meter Tiefe erbohrt. Der schöne Alabaster um Volterra gehört derselben Formation an (miocenisch); ihre Kalkstraten überlagern bei Lustigneno die eocenischen, so dafs die dortigen Fumarolen aus jenen (den miocenischen) zu Tage treten *).

Das Material zu nachstehenden Analysen entnahm ich, um den etwaigen Einflufs des durchsetzenden *Serpentins* auf den Kalk kennen zu lernen, zwei verschiedenen Stellen:

I. unmittelbar neben den Suffioni von Monte Cerboli;

II. aus dem Steinbruche etwa 500 Schritte oberhalb auf dem Wege nach Pomarance, wo derselbe behufs Um-

---

varia da 5''' a 12''' erettà ad angolo compreso fra 40° e 60°, leggermente e variamente curvi, della larghezza medesima della fronda, terminanti con apice ottuso.

Nel calcare compatto alternante con macigno, presso „Monte Cerboli“.

*) l. c. p. 230: „Insieme ai gessi del terreno miocenico della Valle di Cecina, presso Volterra, trovansi inclusi dei banchi di val gemma, i quali sono diretti da Nordovest a sud-est e s'immergono a nord-est. Hanno spessezza varia da 5m a 14m, ed alternano con marna gessosa e banchi di puro gesso. Nella vallecola di S. Lorenzo, in quella di S. Maria e nell' altra di S. Antonio, si sono trovati vari di tali banchi, nell' occasione che vi si escavarono i pozzi, dei quali si estragono le acque, che alimentano la regia manifattura del sale. E meglio ancora, nel pozzo artesiano stato forato l'anno 1834, nel piazzale della manifattura stessa, il quale giunse fino alla profondità di circa 146m, e col quale appunto. In attraversato il grossissimo banco superiormente citato de 14m di spessore“.

mauerung der Lagoni, zu Brückenbauten, Chaussirung des Weges und Fabrikgebäuden massenhaft gebrochen wird und ein sehr gutes Baumaterial liefert. Etwa 200 Schritte weiter auf dem Wege nach Pomarance tritt der erste Serpentindurchbruch (III) als massige Kuppe zu Tage, dem etwa eine Viertelstunde weiter nach Pomarance zu der zweite (IV) folgt.

I. *Kalk unmittelbar neben den Suffioni von Monte Cerboli (weiter vom Serpertindurchbruch)* *), *eocenischer Calcare Alberese.*

Hellgrau, dicht, sehr feinkörnig, von weifsen, ¼ bis ½ Millimeter dicken Kalkspathadern nach allen Richtungen durchsetzt, Bruch muschlig. In Chlorwasserstoffsäure unter starker Kohlensäureentwickelung gröfstentheils löslich, die Lösung enthält Spuren von Borsäure und Schwefelsäure; der unlösliche fein aufgeschlämmte Rückstand grau, trocken hellgrau, erhitzt schwach empyreumatisch riechend, geglüht hellgelb. Die entwickelte Kohlensäure ist frei von Schwefelwasserstoff, die (salpetersaure) Lösung enthält Spuren von Chlor neben Borsäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure.

Behufs der Analyse wurde das Mineral in linsengrofse Stücke zerkleinert, die rein grauen Stücke sorgfältig herausgesucht und nur diese zur Analyse verwendet. Die weifsen krystallinischen Adern erwiesen sich als reiner Kalkspath.

---

*) In meiner ersten Abhandlung l. c. S. 274 und S. 275 nach einer vorläufigen Tagebuch-Notiz fälschlich als Euphotid bezeichnet. Die verspätete Ankunft meiner Sammlungen in Dorpat gestattete mir nicht, diese Angabe vor Veröffentlichung des ersten Theils dieser Untersuchung experimentell zu prüfen. Die italienischen Geologen bezeichnen Serpentin und Euphotid bekanntlich sehr häufig mit dem Collectivnamen »Gabbro«. Ich bitte daher namentlich die drei Schlufszeilen von S. 275 nach den aus dieser Specialuntersuchung resultirenden Thatsachen zu modificiren.

Dichtigkeit bei 18° C. = $\frac{24,0951}{9,1807}$ = 2,6245.

a. 1,8276 Grm. lufttrocken im Kugelapparate mittelst Chlorwasserstoffsäure zersetzt, gaben 0,5582 Grm. Kohlensäure = 30,543 pC. CO_2 und hinterliefsen 0,5318 Grm. in Chlorwasserstoffsäure unlöslichen Rückstand = 29,10 pC.

Letzterer wurde mit Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure zersetzt, die vereinigten Lösungen mit Ammoniak und oxalsaurem Ammoniak gefällt, eingetrocknet, geglüht, aus dem rückständigen Gemenge von schwefelsaurer Magnesia und Alkalien durch Wechselzersetzung mit essigsaurem Baryt, Eintrocknen und Glühen die Magnesia von den Alkalien getrennt, letztere in Chloride verwandelt, gewogen und durch Chlorplatin getrennt, erstere als schwefelsaure Salze vom Baryt getrennt und gewogen. Der Ammoniakniederschlag enthielt Eisenoxyd, Thonerde, etwas Magnesia und Manganoxyd; sie wurden durch Wägen des ganzen Gemenges, Lösen in Chlorwasserstoffsäure, Uebersättigen mit Weinsäure und Ammoniak, Fällung des Eisens und Mangans durch Schwefelammonium, der Magnesia durch phosphorsaures Ammoniak, sorgfältig getrennt. Es wurden erhalten:

0,0202 Grm. Eisenoxyd = 1,105 pC. Fe_2O_3
0,0174 „ Thonerde = 0,952 „ Al_2O_3
0,0281 „ Magnesia (Summe aller Bestimmungen) = 1,537 pC. MgO
0,7082 „ Kalk (durch Weifsglühen des Kalkoxalat-Niederschlages) = 38,751 pC. CaO, äquivalent 30,447 pC. CO_2
0,0016 „ Manganoxyd, äquivalent 0,079 pC. MnO
0,0143 „ KCl + NaCl,
woraus 0,0340 „ $KPtCl_3 = \begin{cases} 0,0104\ KCl \\ 0,0039\ NaCl \end{cases} = \begin{cases} 0,359\ pC.\ KO \\ 0,113\ „\ NaO, \end{cases}$

b. 1,9016 Grm. weifsgeglüht hinterliefsen 1,3112 Grm. kohlensäurefreien Rückstand = 31,045 pC. Glühverlust.

c. 1,496 Grm. im Kohlensäurestrome mit heifser Chlorwasserstoffsäure erschöpft, die stark verdünnte Lösung zur Bestimmung des präformirten Eisenoxyds mit übermangansaurem Kali titrirt, ergaben 0,0053 Grm. Eisenoxydul = 0,354 pC. FeO, äquivalent 0,394 pC. Eisenoxyd.

100 Theile lufttrockenen Kalkes I enthalten demnach :

				Sauerstoffgehalt	
69,38 Carbonate	kohlens. Kalk		69,20		
	„ Magnesia		0,18		
30,07 Silicate	Kieselsäure	. .	26,06	13,807	
	Thonerde	. . .	0,95	0,444	= 0,657
	Eisenoxyd	. . .	0,71	0,213	
	Eisenoxydul	. .	0,35	0,087	= 0,775
	Manganoxydul	.	0,08	0,018	
	Magnesia	. . .	1,45	0,580	
	Natron	. . . .	0,11	0,029	
	Kali	. . . . .	0,36	0,061	
0,55 hygroscopisches Wasser u. organische Substanz		. .	0,55		
Chlor, Schwefelsäure, Borsäure, Phosphorsäure		. . . . .	Spuren		
			100,00.		

II. *Kalk aus dem Steinbruche 500 Schritte oberhalb Monte Cerboli, dem Serpentindurchbruch näher, eocenischer Calcare Alberese.*

Etwas dunkler grau, sonst wie I.

$$\text{Dichtigkeit bei } 18^\circ \text{ C.} = \frac{37,0497}{13,8895} = 2,6675.$$

a. 2,5624 Grm. lufttrocken mittelst Chlorwasserstoffsäure zersetzt, gaben 0,767 Grm. Kohlensäure = 29,933 pC. CO_2 und hinterliefsen 0,7292 Grm. in Chlorwasserstoffsäure unlöslichen Rückstand = 28,46 pC. Dieser wie I a weiter behandelt, ergab :

0,0772 Grm. Eisenoxyd = 3,013 pC. Fe_2O_3
0,0556 „ Thonerde = 2,170 „ Al_2O_3
0,0444 „ Magnesia (Summe aller Bestimmungen) = 1,732 pC. MgO
0,9552 „ Kalk (durch Weifsglühen des Kalkoxalatniederschlages) = 37,277 pC. CaO, äquivalent 29,286 pC. CO_2
0,0101 „ Manganoxyd, äquivalent 0,354 pC. MnO
0,0177 „ KCl + NaCl,
woraus 0,0281 „ $KPtCl_3 = \begin{cases} 0,0086 \text{ KCl} \\ 0,0091 \text{ NaCl} \end{cases} = \begin{cases} 0,212 \text{ pC. KO} \\ 0,188 \text{ „ NaO.} \end{cases}$

b. 0,9081 Grm. weifsgeglüht hinterliefsen 0,6303 Grm. kohlensäurefreien Rückstand = 30,59 pC. Glühverlust.

c. 0,5671 Grm. im Kohlensäurestrome mit heifser Chlorwasserstoffsäure erschöpft, ergaben mit übermangansaurem Kali 0,0049 Grm. präformirten Eisenoxyduls = 0,864 pC. FeO, äquivalent 0,960 pC. Fe_2O_3.

Demnach enthalten 100 Theile lufttrockenen Kalkes II :

			Sauerstoffgehalt	
67,76 Carbonate	kohlens. Kalk	66,57		
	„ Magnesia	1,22		
31,42 Silicate	Kieselsäure	24,44	12,948	
	Thonerde	2,17	1,013	= 1,629
	Eisenoxyd	2,05	0,616	
	Eisenoxydul	0,86	0,192	= 0,815
	Manganoxydul	0,35	0,079	
	Magnesia	1,15	0,460	
	Natron	0,19	0,048	
	Kali	0,21	0,036	
0,79 Wasser und Spur organischer Substanz		0,79		
Chlor, Schwefelsäure, Borsäure, Phosphorsäure		Spuren		
		100,00.		

Die beiden Kalklager zeigen demnach, trotz oberflächlicher Aehnlichkeit, bemerkenswerthe Verschiedenheiten ihrer Constitution. Nr. II ist dichter, dolomitischer, reicher an Silicaten, ärmer an Quarz; die Silicate selbst sind wesentlich verschieden, in I ist der Sauerstoffgehalt der Sesquioxyde kleiner, in II noch einmal so grofs als der der monoxydischen (KO) Basen. Die Unterschiede sind zu grofs, um durch Zersetzung der frisch aus der Mitte grofser unzersetzter Blöcke an Ort und Stelle selbstgeschlagener, auf dem Transporte wohlerhaltener Handstücke einerseits, analytischen Fehlern andererseits erklärt werden zu können. In dem dem Serpentindurchbruch näherliegenden Kalke II ist demnach der Mindergehalt an Kalk durch Dolomit, der an Quarz durch ein Sesquioxydsilicat (Thon) ersetzt, ein Substitutionsprocefs, den man um so eher bei oberflächlicher Betrachtung dem benachbarten Serpentin zuzuschreiben geneigt sein könnte, als die Silicate des ihm näher gelegenen Kalks II an heifse Chlorwasserstoffsäure 9,42 pC., die des entferntern Kalkuntergrundes der Suffioni (I) selbst dagegen nur 3,26 pC. ihres Gewichts abgeben und der jüngere Serpentin bekanntlich kieselsäureärmer, basischer, durch Säuren leicht zerlegbar ist, während die älteren Euphotide und Diorite Toscanas kieselsäurereicher sind und durch Säuren schwieriger zersetzt werden. Dennoch macht ein genauerer Vergleich der Constitution beider Kalklagen diese Hypothese unhaltbar, und läfst den Grund ihrer Verschiedenheit allein in einer stärkeren Betheiligung älterer zermalmter Diorite, Euphotide und Diallag-Ophiolithe bei der Bildung des höher aufsteigenden Kalklagers II suchen, vielleicht in Folge minder feiner Zertheilung und dadurch veranlafstem früherem Absatze dieses Detritus, ähnlich dem bekannten Sedimentiren der aufgeschlämmten Erzschlieche auf den geneigten Ebenen der Kehr- und Setzheerde. Die jüngeren Serpentine sind nämlich, wie die

folgenden Analysen zeigen, reine Talkerde-Eisenoxydulhydrosilicate mit sehr geringem Thonerdegehalte. Letzterer verhält sich zu dem der ersteren isomorphen Basen, wie 1 zu 15 bis 40; eine Steigerung des Thonerdegehalts von Sedimentärschichten durch Beimengung zermalmter jüngerer Serpentine würde eine gleichzeitige, jenem Verhältnisse entsprechende Steigerung des Talkerdegehalts bedingen. Auf 1,2 pC. Thonerde müfste II demnach mindestens 18 pC. Magnesia mehr enthalten, als I; die wirkliche Steigerung des Talkerdegehalts beträgt aber nur 0,2 pC. Das Gleiche gilt vom Wassergehalte; es wird sich im Folgenden zeigen, dafs die jüngeren Serpentine bei 300° C. noch 12,6 pC. Wasser zurückhalten, während der Wassergehalt der älteren Diorite und Euphotide nur höchst unbedeutend ist, 0,3 pC. jedenfalls nicht übersteigt. Dem entsprechend ist auch der *Wassergehalt* beider Kalklager nahezu gleich, der gröfste Theil desselben entweicht schon bei 100° C. und die geringe Steigerung von 0,2 pC. in II würde, durch Einmengung jüngerer Serpentine veranlafst, eine gleichzeitige Erhöhung des Thonerdegehalts um 0,013 bis höchstens 0,033 pC. veranlassen, während dieselbe mindestens 40mal so hoch ist. Ueber den wahren Grund dieser Steigerung kann demnach kein Zweifel sein; er ist in einem local vermehrten Gehalt des sedimentirenden Kalkbreies an zermalmten älteren plutonischen Gebilden zu suchen und steht aufser allem Zusammenhange mit dem späteren nach vollendetem Absatze der eocenen, ja selbst der miocenen Schichten erfolgten Durchbruch der benachbarten jüngeren Serpentine.

3) Die die Kalklager durchbrechenden Serpentine.

III. *Erster Serpentindurchbruch circa 1 Kilometer von Monte Cerboli.*

Etwas verwittertes Handstück; dunkelpistaziengrüne Krystalle (Picrolith) zwischen leicht zu feinem Pulver zerdrückbarer, etwas heller grünen Verwitterungsmasse, durch leichtes Zerdrücken und Sieben durch Musselin zerfallend in

a) 55,80 pC. vorwaltend unverwitterte Krystallfragmente,
b) 44,20 pC. verwittertes feines Pulver,
100,00 pC.

Beide werden durch Chlorwasserstoffsäure vollständig zersetzt, die Lösung enthält Eisen als Oxydul und Oxyd, Thonerde, Manganoxydul, Kupferoxyd, Chromoxyd, Magnesia, Kalk, Natron und Kali; während derselben entweicht etwas Kohlensäure, frei von Schwefelwasserstoff. Durch Erwärmen von etwa 5 Gramm feinen Pulvers mit Schwefelsäure bis zur vollendeten Zersetzung, Verdünnen mit Alkohol und Zusatz alkoholischer Kalilösung bis nahe zur Neutralisation, Abgiefsen vom herauskrystallisirten schwefelsauren Kali und Uebersättigen des schwach sauren alkoholischen Filtrats mit Kali, Eintrocknen, Lösen in wenig Wasser, Neutralisiren mit Chlorwasserstoffsäure, so dafs Lackmuspapier eben schwach geröthet wurde, und Prüfung mit Curcumapapier, das beim Eintrocknen deutlich gebräunt wurde, wurde wie in den Kalklagern I und II die Anwesenheit von *Borsäure*, durch molybdänsaures Ammoniak und salpetersaures Silberoxyd in der salpetersauren Lösung die von *Phosphorsäure* und *Chlor* nachgewiesen. Das Chromoxyd wurde durch Schmelzen des Ammoniakniederschlages mit Salpeter und Aetzkali, Uebersättigen mit Salpetersäure und Fällen mit salpetersaurem Quecksilberoxydul als chromsaures Quecksilberoxydul erhalten und nach dem Glühen desselben als Chromoxyd gewogen, das Kupferoxyd aus der

chlorwasserstoffsauren, möglichst säurefreien Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt, das Eisenoxydul mittelst übermangansauren Kali's aus der im Kohlensäurestrome bewerkstelligten chlorwasserstoffsauren Lösung volumetrisch bestimmt. Die Magnesia wurde im Ammoniakniederschlage sorgfältig von Thonerde und Eisenoxyd getrennt, der Kalk aus dem Filtrate als Oxalat gefällt und die Hauptmenge der Talkerde von den Alkalien durch Glühen der Chloride mit Quecksilberoxyd, letztere unter einander durch Chlorplatin geschieden. Da jede Analyse mehrfach controlirt wurde und beide Serpentine im Wesentlichen in ihrer Constitution übereinstimmen, kann die Mittheilung des weitläuftigen analytischen Details hier füglich unterbleiben.

Dichtigkeit des ganzen Serpentins (a + b)

$$\text{bei } 18^0 \text{ C} = \frac{20{,}0878}{7{,}8594} = 2{,}5569.$$

Constitution desselben:

		Sauerstoffgehalt	
Kieselsäure	35,67	18,898	19,633
Kohlensäure	1,01	0,735	
Thonerde	2,57	1,200	3,050
Chromoxyd	0,47	0,146	
Eisenoxyd	5,68	1,704	
Eisenoxydul	4,39	0,976	14,324
Manganoxydul	0,20	0,045	
Kupferoxyd	0,18	0,036	
Magnesia	30,95	12,380	
Kalk	2,77	0,791	
Natron	0,25	0,064	
Kali	0,19	0,032	
Wasser bei 110° gebunden	13,13	11,673	
Wasser „ „ entweichend	2,66	—	
Borsäure, Phosphorsäure, Chlor	Spuren		
	100,12		

Wasserverluste des lufttrockenen Pulvers:

α) binnen 36 Stunden über Schwefelsäure bei 18° 1,810 pC.
β) in 10 darauffolgenden Stunden bei 110° C. noch 0,848 „
Summe 2,658 pC.
Gesammtwassergehalt 15,790 „
demnach bei 110° C. nicht entweichend 13,132 pC.

a) Unverwitterte Krystallfragmente:

		Sauerstoffgehalt	
Kieselsäure	37,10	19,656	20,078
Kohlensäure	0,58	0,422	
Thonerde	2,81	1,312	3,023
Chromoxyd	0,44	0,136	
Eisenoxyd	5,25	1,575	
Eisenoxydul	4,62	1,027	14,921
Manganoxydul	0,21	0,047	
Kupferoxyd	0,16	0,032	
Magnesia	30,97	12,388	
Kalk	2,56	0,731	
Natron	0,25	0,064	
Kali	0,19	0,032	
Wasser bei 110° C. gebunden	12,84	11,413	
Wasser „ „ entweichend	2,51		
Borsäure, Phosphorsäure, Chlor	—	Spuren	
	100,49		

Wasserverluste des lufttrockenen Pulvers:

α) binnen 36 Stunden über Schwefelsäure bei 18° C. 1,673 pC.
β) in 10 darauffolgenden Stunden bei 110° C. noch 0,837 „
Summe 2,510 pC.
Gesammtwassergehalt 15,350 „
demnach bei 110° C. nicht entweichend 12,840 pC.

b) Vorwaltend verwittertes Pulver:

		Sauerstoffgehalt	
Kieselsäure	33,86	17,939	19,081
Kohlensäure	1,57	1,142	
Thonerde	2,26	1,055	3,073
Chromoxyd	0,49	0,152	
Eisenoxyd	6,22	1,866	
Eisenoxydul	4,09	0,909	14,327
Manganoxydul	0,19	0,043	
Kupferoxyd	0,21	0,042	
Magnesia	30,93	12,372	
Kalk	3,02	0,863	
Natron	0,26	0,067	
Kali	0,18	0,031	
Wasser bei 110° C. gebunden	13,50	12,000	
Wasser „ „ entweichend	2,85	—	
Borsäure, Phosphorsäure, Chlor	—	Spuren	
	99,63		

Wasserverluste des lufttrockenen Pulvers:

α) binnen 36 Stunden über Schwefelsäure bei 18° C. 1,983 pC.

β) in 10 darauffolgenden Stunden bei 110° C. noch 0,863 „

Summe 2,846 pC.

Gesammtwassergehalt 16,350 „

demnach bei 110° C. nicht entweichend 13,504 pC.

IV. *Zweiter Serpentindurchbruch circa 2 Kilometer von Monte Cerboli nach Pomarance zu.*

Das aus einem gröfseren Blocke geschlagene Stück war anscheinend unverwittert, dunkelolivengrün, mit Krystallen von pistaziengrünem Picrolith. Zur Analyse wurde ein kleinkrystallinisches, möglichst gleichförmiges Stück gepulvert und

das hellgrüne Pulver, wie in allen bisherigen Analysen, lufttrocken in wohlschliefsendem Stöpselglase aufbewahrt und verwendet. Die Resultate der Vorprüfung und der Gang der Untersuchung selbst stimmten mit den vorhergehenden durchaus überein, nur war der Kalkgehalt sehr gering, Kohlensäure nur spurweise vorhanden.

$$\text{Dichtigkeit bei } 18^0 \text{ C.} = \frac{17,4944}{6,7631} = 2,5867.$$

Constitution desselben:

		Sauerstoffgehalt	
Kieselsäure	37,94	20,100	
Thonerde	0,96	0,448	1,975
Chromoxyd	0,33	0,102	
Eisenoxyd	4,75	1,425	
Eisenoxydul	3,99	0,887	15,731
Manganoxydul	0,23	0,052	
Kupferoxyd	0,21	0,042	
Magnesia	36,69	14,676	
Kalk	0,80	0,023	
Natron	0,14	0,036	
Kali	0,09	0,015	
Wasser: bei 300° C. gebunden	12,65	11,947	
Wasser: von 110-300° entweich.	0,79		
Wasser: bei 110° entweichend	1,06		
Borsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure, Chlorsäure	—	Spuren	
	99,91		

α) binnen 36 Stunden über Schwefelsäure . . 0,618 pC.
β) in 10 darauffolgenden Stunden bei 110° C. noch 0,444 „
γ) in 5 folgenden Stunden bei 200° C. noch . 0,489 „
δ) in 5 folgenden Stunden bei 300° C. noch . . 0,295 „
Summe 1,846 pC.
Gesammtwassergehalt 14,500 pC.
demnach bei 110° C. nicht entweichend . . . 13,438 pC.
„ „ 300° C. „ „ . . . . . . 12,654 „

Beide Serpentine, obschon einander ähnlich, sind dennoch keinesweges identisch. Ersterer (III) enthält neben 2,30 pC. kohlensauren Kalkes noch 1,48 pC. an Kieselsäure gebundenen Kalkes; letzterer (IV) dagegen ist fast völlig kalkfrei und enthält nur Spuren von Kohlensäure. Ersterer (III) ist bedeutend reicher an Sesquioxyden, namentlich Thonerde und Eisenoxyd, an deren Stelle in letzterem (IV) Talkerde tritt. In beiden wird das Wasser mit grofser Energie zurückgehalten, der unverwitterte, wie der verwitterte Theil des ersteren (III a und b) verlieren von 110° C. bis 300° C. übereinstimmend mit letzterem nur noch sehr unbedeutende Wassermengen. Beide sind demnach wahre Serpentine; letzterer (IV) aus fast reinem Picrolith bestehend, daher magnesia- und wasserreicher, thonerdeärmer; ersterer (III a) mit circa 5 pC. eines wasserfreien basischen, durch Säuren zersetzbaren, der Feldspathfamilie (Labrador) angehörigen Kalk-Thonerde-Eisenoxyd-Silicats und secundär infiltrirtem oder durch Verwitterung des letzteren selbst durch Anziehung von Kohlensäure aus der Atmosphäre gebildetem kohlensaurem Kalke gemengt. Das Sauerstoffverhältnifs des reineren Serpentins (IV) entspricht annähernd dem von Mosander und Lychnell für die Serpentine ermittelten:

Sauerstoff der SiO_3	:	$MgO(FeO)$	:	HO
4	:	3	:	2

unter der Voraussetzung, dafs auch hier der Verwitterungsprocefs bereits begonnen, ein Theil des Eisenoxyduls zu Eisenoxydhydrat oxydirt und ein Antheil Kieselsäure als lösliches Hydrat oder übersaures Alkalisilicat ausgewaschen worden sei.

Ueber eine neue Base aus der Fleischflüssigkeit;

von *A. Strecker.*

(Briefliche Mittheilung an J. L.)

Bei der Darstellung des Kreatins nach dem von Ihnen angegebenen Verfahren erhält man bekanntlich eine syrupdicke Mutterlauge, welche aufser den von Ihnen isolirten Stoffen (dem Kreatinin, inosinsauren und milchsauren Salzen) noch einen krystallisirbaren Körper von schwach basischen Eigenschaften enthält, den ich vorläufig *Sarkin* nennen will. Die Isolirung desselben aus der Kreatinmutterlauge gelingt leicht durch Ausfällung mit Metallsalzen. Anfangs wandte ich salpetersaures Quecksilberoxyd, dann Chlorzink-Ammoniak an, doch ziehe ich jetzt essigsaures Kupferoxyd vor; am besten würde man wohl salpetersaures Silberoxyd wählen, wenn man die gröfseren Kosten nicht scheute. Alle diese Salze geben, die Lösung mit der kochenden und verdünnten Mutterlauge vermischt, einen reichlichen Niederschlag, welcher Sarkin in Verbindung mit dem angewendeten Metalloxyd oder Metallsalz enthält, vermengt mit mehr oder weniger viel fremden Stoffen. Bei Anwendung von essigsaurem Kupferoxyd filtrirt man den Niederschlag von der kochenden Flüssigkeit, wascht ihn mit kochendem Wasser aus und zerlegt ihn in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff. Die von dem Schwefelkupfer abfiltrirte Lösung scheidet nach dem Concentriren das Sarkin stets noch unrein und gefärbt ab. Zur Reindarstellung löst man es in kochendem Wasser auf, setzt etwas Bleioxydhydrat zu, welches den Farbstoff und mehr oder weniger Sarkin niederschlägt, filtrirt und fällt das gelöste Blei mit Schwefelwasserstoff. Die farblose Lösung giebt beim Einengen und Erkalten eine Krystallisation von reinem Sarkin.

Das Sarkin scheidet sich beim Erkalten der warm gesättigten wässerigen Lösung allmälig in Gestalt eines weißsen, undeutlich krystallinischen Pulvers aus, das oft die Wand des Gefäßses mit einer zusammenhängenden, dichten Rinde überzieht. Beim Erwärmen bis 150° und höher noch bleibt es unverändert. Beim stärkeren Erhitzen entwickelt es ohne zu schmelzen Blausäure und giebt ein weißses, schwerflüchtiges Sublimat (Cyanursäure?), während ein verkohlter Rückstand bleibt. Es löst sich in 300 Theilen kaltem Wasser und in 78 Theilen kochendem Wasser; von kochendem Alkohol bedarf es 900 Theile zur Lösung. Die Lösungen bläuen das rothe Lackmuspapier nicht. In Salzsäure, Kali, Ammoniak und selbst in Barytwasser löst sich das Sarkin leichter als in Wasser, zum Theil in sehr reichlicher Menge. Concentrirte Schwefelsäure oder Salpetersäure lösen es auch in bedeutender Menge, ohne die geringste Färbung oder Gasentwickelung.

Die Analyse des lufttrockenen Sarkins führte zu der Formel $C_{10}H_4N_4O_2$, womit denn auch die Analysen der Verbindungen übereinstimmen.

Verbindungen mit Säuren. — Das Sarkin bildet mit vielen Säuren bestimmte, krystallisirbare Salze. Löst man es in starker, kochender Salzsäure auf, so krystallisirt beim Erkalten ein Salz in farblosen, perlmutterglänzenden Tafeln, von der Formel $C_{10}H_4N_4O_2$, $HCl + 2$ aq. Die concentrirte Lösung dieses Salzes giebt beim Vermischen mit Platinchloridlösung nach kurzer Zeit einen krystallinischen gelben Niederschlag, dessen Analyse die Formel $C_{10}H_4N_4O_2$, $HCl + PtCl_2$ ergab. Die übrigen Salze des Sarkins habe ich noch nicht analysirt. Die Lösung desselben in warmer concentrirter Salpetersäure setzt beim Stehen wasserhelle Krystalle (in Gestalt dem essigsauren Natron ähnlich) aus, die an der Luft undurchsichtig werden. Auf Zusatz von Wasser werden die Kry-

stalle milchweifs und gehen unter Verlust von Säure in ein basisches Salz oder die freie Base über. Die Lösung des Sarkins in concentrirter Schwefelsäure giebt auf Zusatz von Alkohol schwefelsaures Sarkin in farblosen Krystallnadeln, welche auf Zusatz von Wasser zerfallen und ein weifses Pulver hinterlassen.

Das Sarkin giebt, wie diese Versuche zeigen, bestimmte krystallisirbare Salze, welche jedoch zum Theil durch Wasser zersetzt werden.

Wie andere schwache Basen vereinigt sich das Sarkin auch mit Metalloxyden, und zwar nicht nur mit den Oxyden der schweren Metalle, sondern auch mit Kali und Baryt. Das Sarkin löst sich in Kalilauge sehr leicht auf und wird durch Einleiten von Kohlensäure gröfstentheils wieder ausgefällt. Eine krystallinische Verbindung mit Kali habe ich bis jetzt noch nicht dargestellt, wohl aber mit Baryt. Löst man Sarkin in kochendem Barytwasser und setzt eine kalt gesättigte Lösung von Barythydrat dazu, so scheiden sich farblose Krystallnadeln aus, welche die Zusammensetzung $C_{10}H_4N_4O_2 + 2 BaO + 2 aq.$ besitzen. Die Verbindungen des Sarkins mit Zinkoxyd, Kupferoxyd, Quecksilberoxyd sind in Wasser unlöslich und werden als flockige Niederschläge erhalten. Mit Silberoxyd und salpetersaurem Silberoxyd bildet das Sarkin Verbindungen deren Eigenschaften Interesse darbieten, insofern man dieselben zur quantitativen Bestimmung und Reindarstellung des Sarkins benutzen kann. Versetzt man eine Lösung von Sarkin mit salpetersaurem Silberoxyd, so erhält man einen flockigen weifsen Niederschlag, der auf Zusatz von starker Salpetersäure in der Kälte sich nicht löst; beim Erhitzen mit viel und ziemlich starker Salpetersäure löst er sich auf, und beim Erkalten scheiden sich farblose Krystallschuppen aus, deren Analyse die Zusammensetzung $C_{10}H_4N_4O_2 + AgO, NO_5$ ergab. In verdünnter kalter Salpetersäure ist die Verbindung

so gut wie unlöslich. Eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd (oder Chlorsilber) giebt mit Sarkinlösung einen wie Thonerdehydrat aussehenden Niederschlag, der beim Trocknen stark zusammenschrumpft und hart wird. Er wird weder im Licht, noch beim Kochen mit überschüssigem Ammoniak, worin er unlöslich ist, geschwärzt. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{10}H_4N_4O_2 + 2$ AgO. Bei 110° entweicht 1 Aeq. Wasser.

Ich habe das Sarkin sowohl im Ochsenfleisch, als im Pferdefleisch gefunden und bin im Begriff, es auch in anderen Fleischsorten aufzusuchen.

Wie Sie sehen nähert sich das Sarkin in seinen Eigenschaften dem Guanin ungemein, sowie es auch mit dem Caffeïn nahe Beziehungen zeigt. Von dem Guanin $C_{10}H_5N_5O_2$ unterscheidet es sich in der Zusammensetzung nur durch NH; mit dem Caffeïn hat es die gleiche Anzahl der Stickstoffatome gemein.

Die Zusammensetzung des Sarkins ist dieselbe wie die des Hypoxanthins nach Scheerer's Formel $C_5H_2N_2O$, und auch in verschiedenen Eigenschaften, welche Scheerer beschrieben hat, findet eine Uebereinstimmung statt, so dafs ich eine Identität beider für wahrscheinlich halten würde, wenn nicht verschiedene Eigenschaften zu sehr differirten, als dafs die Unterschiede durch die gröfsere oder geringere Reinheit der Präparate bedingt sein könnten. Nach Scheerer löst sich das Hypoxanthin in 1090 Theilen kaltem und in 180 Theilen kochendem Wasser; Salpetersäure löst es beim Kochen unter Gasentwickelung und giebt damit ein Zersetzungsproduct. In kalter Salzsäure ist das Hypoxanthin fast unlöslich und in kochender nur wenig löslich; beim Erkalten scheidet es sich wieder feinpulverig aus.

Gemeinsam mit Hypoxanthin, Guanin und Xanthin (Harnoxyd) zeigt das Sarkin die Eigenschaft, beim Eindampfen

mit überschüssiger Salpetersäure und stärkerem Erhitzen der trockenen Masse über freiem Feuer einen gelben Rückstand zu hinterlassen, der auf Zusatz von Kali sich röthet.

Das Xanthicoxyd $C_{10}H_4N_4O_4$ könnte seiner Zusammensetzung zufolge harnsaures Sarkin ($C_{10}H_4N_4O_2 + C_{10}H_4N_4O_6 = 2\ C_{10}H_4N_4O_4$) sein, welche Verbindung ich durch Vermischen der Lösung von harnsaurem Kali und salzsaurem Sarkin als unlöslichen Niederschlag erhalten habe. Durch die Güte des Herrn Prof. Wöhler war ich im Stande dieselbe mit dem von Ihnen und Wöhler untersuchten Xanthin zu vergleichen, wobei sich die Verschiedenheit beider sogleich zeigte. Die Lösung des harnsauren Sarkins in Salpetersäure gab mit salpetersaurem Silberoxyd einen dicken, weifsen Niederschlag, der sich vollständig, aber sehr schwierig beim Kochen löste. Die Lösung des Xanticoxyds in Salpetersäure (welche nebenbei bemerkt unter Gasentwickelung stattfand) gab mit Silberlösung keinen Niederschlag.

Ich habe die Menge des Sarkins in Ochsenfleisch direct bestimmt; aus 1 Pfund erhielt ich 0,250 Grm. der Verbindung des Sarkins mit salpetersaurem Silberoxyd, wonach in 1000 Theilen Fleisch im Minimum 0,22 Theile Sarkin enthalten sind.

Da das Sarkin sehr beständig ist und selbst durch concentrirte Salpetersäure beim Eindampfen im Wasserbad nicht verändert wird, so scheint es mir wahrscheinlich, dafs das Sarkin im Harn unverändert ausgeschieden wird. Bei der Untersuchung des Menschenharns habe ich auch in der That darin einen dem Sarkin sehr ähnlichen Körper gefunden, der namentlich mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd die gleichen Reactionen zeigt. Bevor indessen die Analyse entschieden hat, mufs ich es dahin gestellt sein lassen, ob es nicht etwa Guanin ist, da ich dasselbe nicht *mit Sicher-*

heit von dem Sarkin durch Reactionen unterscheiden kann, obgleich in der Löslichkeit beider in Wasser und Ammoniak grofse Verschiedenheit stattfindet.

Untersuchungen aus dem academischen Laboratorium in Göttingen;
Abtheilung des Prof. *H. Limpricht.*

---

1) Künstliche Darstellung der Margarinsäure;
von *G. Becker.*

Durch die Untersuchungen der Fette von Heintz, bei welchen er zur Trennung der fetten Säuren zuerst die Methode der partiellen Fällung anwandte, ist die Margarinsäure als ein Gemenge der beiden benachbarten Säuren, Stearinsäure und Palmitinsäure, erkannt worden. Ein ähnliches Schicksal traf die anderen festen Fettsäuren, deren Kohlenstoffatome eine durch vier nicht theilbare Zahl ausdrückten. Andere Chemiker bestätigten die von Heintz gemachten Entdeckungen, und es schien die Annahme gerechtfertigt, dafs in der Natur überhaupt nur feste Fettsäuren von der allgemeinen Formel $C_{4n}H_{4n}O_4$ vorkommen. Dieser Erfahrungssatz wird von keinen chemischen Gründen gestützt; im Gegentheil ist es unwahrscheinlich, da Propionsäure, Valeriansäure u. s. w. ohne Zweifel einfache Säuren und keine Gemenge sind, kohlenstoffreichere Glieder derselben Reihe, deren Kohlenstoffatome nur durch zwei, nicht durch vier theilbar sind, als nicht existirend anzunehmen.

Nach den vorliegenden Arbeiten ist es aber vergebliche Mühe, noch einmal die natürlich vorkommenden Fette nach diesen Säuren zu durchsuchen; man mufs zu ihrer Entdeckung einen anderen Weg einschlagen, man mufs ihre künstliche Darstellung versuchen. — Bleiben wir bei der Margarinsäure stehen, so liefse sich diese vielleicht aus der Döglingsäure darstellen, denn wenn die von Scharling ermittelte Zusammensetzung wirklich $C_{38}H_{36}O_4$ ist, würde sie ein homologes Glied der Acrylsäure, Angelicasäure, Oelsäure u. s. w. sein und sich demnach unter Einflufs des schmelzenden Kalihydrats in Margarinsäure, Essigsäure und Wasserstoff zerlegen :

$$\underset{\text{Döglingsäure.}}{C_{38}H_{36}O_4} + 4\,HO = \underset{\text{Margarinsäure.}}{C_{34}H_{34}O_4} + \underset{\text{Essigsäure.}}{C_4H_4O_4} + 2\,H$$

Ich konnte mir keine Döglingsäure verschaffen und aufserdem ist die Untersuchung dieser Säure von Scharling zu unvollständig, um mit Sicherheit daraus die Homologie mit der Oelsäure abzuleiten.

Eine andere Methode, die fetten Säuren künstlich darzustellen, ist von Kolbe, Frankland, Dumas, Leblanc und Malaguti angegeben. Man kocht die Cyanverbindungen der Alkoholradicale mit Kali, wobei sich Ammoniak und eine fette Säure bilden. Letztere enthält 2 At. C mehr, als das Alkoholradical, deren Cyanverbindung angewandt wurde, und man wird also aus der Cyanverbindung eines Alkoholradicals mit 32 At. C eine Säure mit 34 At. C, d. i. Margarinsäure erhalten. — Ein Alkohol mit 32 At. C ist bekannt, es ist der Cetylalkohol oder das Aethal; glückte es mir, das Cetylcyanür darzustellen, so war meine Aufgabe fast gelöst, da die Umwandlung desselben in die Säure $C_{34}H_{34}O_4$ beim Kochen mit Kali wahrscheinlicher, als irgend eine andere Metamorphose war.

Mir sind sehr wohl die Arbeiten von Heintz über den Wallrath bekannt, denen zufolge derselbe nicht reiner Palmitinsäure-Cetyläther ist, sondern vielmehr bei der Zersetzung aufser Palmitinsäure noch die übrigen festen fetten Säuren derselben Reihe, und nicht reinen Cetylalkohol, sondern ein Gemisch desselben mit mehreren benachbarten Alkoholen liefert. — Das aus dem rohen Cetylalkohol dargestellte Cyancetyl mufste also durch die Cyanverbindungen dieser Alkohole verunreinigt sein und beim Kochen mit Kali aufser Margarinsäure noch Säuren mit 26, 30 u. 38 At. Kohlenstoff liefern. Ich liefs mich durch diese vorauszusehenden Schwierigkeiten bei der Darstellung der Margarinsäure nicht von dem Versuche abhalten, denn erstens sind diese Alkohole im Verhältnifs zum Cetylalkohol in sehr geringer Menge im Aethal enthalten, und zweitens konnte ich vermittelst partieller Fällungen aus dem Säuregemisch die Margarinsäure rein darstellen.

Die Darstellung des *Cyancetyls* ist, wenn man vom Wallrath ausgeht, eine sehr zeitraubende Arbeit. — Der Wallrath wurde mit alkoholischer Kalilösung verseift, mit heifser Chlorbaryumlösung vermischt und die kochende Flüssigkeit vom gefällten palmitinsauren Baryt filtrirt. Der Weingeist wurde aus dem Filtrat durch Destillation entfernt, der Rückstand — unreiner Cetylalkohol — noch einmal mit etwas weingeistiger Kalilösung gekocht, wieder mit Chlorbaryum gefällt, heifs filtrirt und aus diesem Filtrat durch Entfernung des Alkohols und häufiges Waschen des Rückstandes mit kochendem Wasser Cetylalkohol gewonnen, der nur noch mit etwas palmitinsaurem Baryt vermischt war, wovon er leicht durch nochmaliges Auflösen in wenig Weingeist zu trennen ist.

Die zweite Operation bestand in Verwandlung des Cetylalkohols in Jodcetyl. Dieses läfst sich leicht und rasch ausführen: Man erhitzt den Cetylalkohol in einem Digerirfläschchen auf dem Sandbade und bringt abwechselnd Jod

und Phosphor in kleinen Portionen hinzu, bis die Jodfarbe auch nach erneuertem Phosphorzusatz nicht mehr verschwindet; das Jodür ist dann fertig; es wird von dem ausgeschiedenen amorphen Phosphor abgegossen, einigemal mit warmem Wasser gewaschen und zuletzt mit wenig Weingeist ausgekocht, wodurch etwa noch anhängender Cetylalkohol entfernt, vom Cetyljodür nur sehr wenig gelöst wird.

Aus dem Cetyljodür das Cyancetyl durch Erhitzen mit Cyansilber zu erhalten gelang mir nicht; ich erhitzte gleiche Atome von beiden so stark mit einander, dafs das Cetyljodür schon anfing sich zu zersetzen; es wurde auch etwas Jodsilber gebildet; aber Aether zog aus dem Rückstand fast reines Cetyljodür. Eben so wenig geht die Einwirkung des Cetyljodürs auf Cyanquecksilber in der gewünschten Weise vor sich. Auch hier mufs man sehr stark erhitzen, wobei sich die Masse plötzlich durch Entstehung von Jodquecksilber roth färbt, aber an Aether kein Cyancetyl abtritt. — Ich glaube wohl, dafs beide Cyanverbindungen, wenn man das Verfahren richtig modificirt, mit dem Cetyljodür durch wechselseitige Zersetzung Cyancetyl bilden werden, da ich für meine Zwecke aber eine einfache, rasch zum Ziele führende Methode haben mufste, so stellte ich mit diesen Cyanmetallen keine Versuche mehr an, sondern kochte das Cetyljodür mit einer weingeistigen Lösung von Cyankalium. Der Kolben, welcher die Mischung enthielt, wurde an dem Schnabel eines Liebig'schen Kühlapparats so angebracht, dafs die condensirten Weingeistdämpfe wieder zurückfliefsen mufsten und das Kochen mehrere Tage unterhalten; darauf wurde der Weingeist durch Destillation entfernt und der Rückstand mehreremal mit heifsem Wasser behandelt, welches das Jodkalium und überschüssige Cyankalium löste und das Cyancetyl an seiner Oberfläche in Form eines geschmolzenen Fettes abschied.

Das Cyancetyl ist noch braun gefärbt und ich habe es auch nicht so rein dargestellt, dafs es bei der Analyse die berechneten Zahlenwerthe geliefert hätte. Eine Hauptverunreinigung ist Margarinsäure, die schon aus einem Theil des Cyancetyls durch Einwirkung der heifsen, alkalisch reagirenden Cyankaliumlösung entstanden ist; löst man dieses unreine Cyancetyl in kochendem Weingeist, so krystallisirt beim Erkalten zuerst ein grofser Theil der Margarinsäure aus, später das Cyancetyl, das selbst nach mehrmaligem Auflösen in heifsem Alkohol noch die gelbe Farbe besitzt.

In Wasser ist es nicht, in Aether und heifsem Weingeist leicht löslich; es schmilzt schon bei gelindem Erwärmen und erstarrt undeutlich krystallinisch; der Schmelzpunkt liefs sich nicht genau ermitteln, da ein Theil immer viel früher schmolz, als das Uebrige.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen würden mit gekörntem Kupferoxyd und Sauerstoffgas, die Stickstoffbestimmungen mit Natronkalk ausgeführt; zu den Analysen sind jedesmal Substanzen von verschiedenen Darstellungen verwandt.

1. 0,219 Grm. lief. 0,01174 Grm. N.
2. 0,222 „ „ 0,629 „ Kohlens. u. 0,266 Grm. Wasser.
3. 0,1865 „ „ 0,537 „ „ „ 0,221 „ „

	berechnet		gefunden		
			1.	2.	3.
C_{34}	204	81,2	—	77,22	78,6
H_{33}	33	13,1	—	13,3	13,1
N	14	5,7	5,4	—	—
	251	100,0.			

Der Stickstoffgehalt vom Cyancetyl zweier anderer Bereitungen wurde noch bestimmt und einmal 5,6 pC., das anderemal 5,4 pC. gefunden; das ist sehr annähernd die berechnete Zahl, auch der Wasserstoff stimmt gut, aber es sind fast 3 pC. Kohlenstoff zu wenig gefunden, was auf eine

Verunreinigung mit einem sauerstoffhaltigen Körper, wahrscheinlich Margarinsäure, hindeutet.

Die Ueberführung des Cyancetyls in Margarinsäure durch Kochen mit weingeistigem Kali geschah in demselben Apparat, in welchem das Cyancetyl dargestellt war. Auch diese Operation dauerte mindestens drei Tage und wurde nicht eher unterbrochen, als bis sich kein Ammoniak mehr entwickelte. Der Weingeist wurde darauf nach Zusatz von etwas Wasser verdunstet, und der Rückstand mit Salzsäure erwärmt, wobei sich die Margarinsäure als Fettschicht an der Oberfläche ausschied.

Die Menge der Margarinsäure, welche ich bei der ersten Bereitung erhielt, betrug kaum 2 Grm. Um sie von nicht sauren Stoffen zu befreien, löste ich sie in Alkohol, fällte mit einer heifsen weingeistigen Bleizuckerlösung, prefste den Niederschlag gut ab und wusch ihn noch mehreremal mit Weingeist. Die daraus mit Salzsäure abgeschiedene fette Säure wurde einigemal aus Alkohol umkrystallisirt, woraus sie in perlmutterglänzenden Schüppchen anschofs; in Aether und heifsem Weingeist ist sie in jedem Verhältnifs löslich, schmilzt bei 52 bis 53° C. und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen, leicht zerreiblichen Masse.

Zur Analyse wurde diese Margarinsäure bei 100° getrocknet.

0,244 Grm. lief. 0,673 Grm. Kohlens. u. 0,282 Grm. Wasser.

	berechnet	gefunden
C_{34}	75,56	75,22
H_{34}	12,59	12,84
O_4	12,85	—
	100,00.	

Es wurde auch das Barytsalz durch Fällen der heifsen alkoholischen Lösung der Säure mit einer gleichen Lösung von essigsaurem Baryt dargestellt; der mit heifsem Alkohol

gut ausgewaschene und bei 100° getrocknete Niederschlag wurde analysirt:

0,477 Grm. lieferten 0,166 Grm. schwefelsauren Baryt.

	berechnet	gefunden
Baryum	20,40 pC.	20,17 pC.

Das Auftreten der Margarinsäure beim Kochen des Cyancetyls mit Kali schien mir nach diesen Versuchen sehr wahrscheinlich, denn die bei der Analyse gefundenen Zahlen stimmen mit keiner anderen Formel besser. Nur der Schmelzpunkt machte mich zweifelhaft; ich hatte ihn bei etwa 65°, zwischen dem der Stearinsäure und Palmitinsäure liegend, erwartet und fand ihn noch weit unter dem der Palmitinsäure. Die Versuche von Gottlieb und Heintz haben uns gelehrt, dafs Gemische mehrerer fetter Säuren einen niedrigeren Schmelzpunkt haben können, als die reinen Säuren, ich konnte deshalb möglicherweise ein solches Gemisch erhalten haben, dessen Zusammensetzung zufällig mit der der Margarinsäure übereinstimmte. Um aber diese Säuren durch partielle Fällungen zu trennen, mufste mir eine bedeutendere Menge derselben zu Gebote stehen und ich entschlofs mich zu ihrer Darstellung im gröfseren Mafsstabe. Es wurde genau so verfahren, wie ich vorhin beschrieben habe, und die Analysen dieses Cyancetyls sind ebenfalls schon oben angeführt. Das Resultat waren 5 Grm. Margarinsäure. Den angewandten Materialien nach zu urtheilen, hätte weit mehr erhalten werden müssen, weshalb bei irgend einer Operation ein Verlust stattgefunden haben mufs, der mir jedoch verborgen geblieben ist. —

Der Schmelzpunkt dieser Säure lag wie vorhin bei 52 bis 53°. — Die ganze Menge wurde in das Barytsalz mit essigsaurem Baryt übergeführt.

Von der aus dem Barytsalz abgeschiedenen und bei 100° getrockneten Säure lieferten :

0,318 Grm. 0,883 Grm. Kohlensäure und 0,369 Grm. Wasser.

C = 75,72; H = 12,89; O = 11,39.

Die heifse weingeistige Lösung dieser Säure wurde mit nur so viel heifser weingeistiger Lösung des essigsauren Baryts versetzt, dafs etwa der dritte Theil der Säure gebunden werden mufste; diesen Niederschlag will ich A nennen. Das Filtrat wurde mit einer zweiten, zur vollständigen Fällung unzureichenden Menge essigsaurer Baryterde versetzt; der Niederschlag ist unter B aufgeführt.

Das letzte Filtrat endlich wurde zur Hälfte eingedampft und mit überschüssigem essigsaurem Baryt gefällt; der Niederschlag ist C genannt.

Erster Niederschlag. A.

0,706 Grm. Barytsalz gaben 0,242 schwefels. Baryt.
0,553 „ „ „ 0,189 „ „

Da dieses so wie die übrigen Barytsalze von wässeriger Salzsäure nicht befeuchtet und daher nicht zersetzt wurden, mufste ich sie vorher mit einigen Tropfen Alkohol benetzen; ich fürchtete, dafs sich hiedurch der Säure eine Spur ihres Aethers beimengen könne, kochte sie deshalb wieder eine Stunde mit Kalilauge und verwandte die aus der Kaliseife mit Salzsäure abgeschiedene Säure zur Analyse.

Der Schmelzpunkt lag zwischen 52° und 53° C.

0,258 Grm. Säure lieferten 0,717 Grm. Kohlensäure und 0,287 Grm. Wasser.

C = 75,79; H = 12,35; O = 12,86. Ba = 20,08 bis 20,03.

Zweiter Niederschlag. B.

0,706 Grm. Barytsalz gaben 0,2355 schwefels. Baryt.

Der Schmelzpunkt der abgeschiedenen Säure lag bei 50°.

0,305 Grm. lieferten 0,3335 Grm. Wasser (Kohlenstoff ging verloren). H = 12,1 pC. Ba = 19,55 pC.

Dritter Niederschlag. C.

Die Menge desselben war so gering, dafs ich mich damit begnügen, mufste die Säure abzuschneiden und ihren Schmelzpunkt zu bestimmen; derselbe lag bei 49°.

Von dem ersten Niederschlag (A) hatte ich so viel bekommen, dafs eine nochmalige partielle Fällung mit ihm vorgenommen werden konnte. Es wurden drei Niederschläge dargestellt, die ich mit Aa, Ab und Ac bezeichne.

Erster Niederschlag. Aa.

Er reichte nur hin, den Schmelzpunkt der abgeschiedenen Säure zu bestimmen, welcher zwischen 52° bis 53° lag.

Zweiter Niederschlag. Ab.

0,425 Grm. lieferten 0,139 schwefelsauren Baryt.

Der Schmelzpunkt der abgeschiedenen Säure lag bei 52° bis 53°.

0,187 Grm. lieferten 0,518 Grm. Kohlensäure und 0,212 Grm. Wasser.

C = 75,54; H = 12,59; O = 11,87. Ba = 19,17.

Dritter Niederschlag. Ac.

0,721 Grm. lieferten 0,249 Grm. schwefelsauren Baryt.

Die abgeschiedene Säure schmolz bei 52° bis 53°.

0,238 Grm. lieferten 0,662 Grm. Kohlensäure und 0,2655 Grm. Wasser.

C = 75,85; H = 12,39; O = 11,76. Ba = 20,23.

Zusammenstellung.

		A.	B.	Ab.	Ac.
C	75,72	75,79		75,54	75,88
H	12,89	12,35	12,1	12,59	12,39
O	11,39	11,86		11,87	11,76

	Palmitinsäure.	Margarinsäure.	Stearinsäure
C	75,00	75,56	76,05
H	12,50	12,59	12,67
O	12,50	11,85	11,28

	A.		B.	Ab.	Ac.
Barynm	20,08	20,03	19,55	19,17	20,22

	Palmitinsäure	Margarinsäure	Stearinsäure.
Barynm	21,05	20,40	19,37

Vergleicht man die gefundenen Zahlen mit den berechneten, so läfst der Kohlenstoff keinen Zweifel, dafs die untersuchte Säure Margarinsäure war, verunreinigt mit einer geringen Menge eines an Kohlenstoff reicheren Körpers; der Kohlenstoff liegt zu sehr unter dem der Stearinsäure, als dafs man diesen Abgang auf die unvermeidlichen Versuchsfehler schieben dürfte.

Der Wasserstoffgehalt variirt bei den drei Säuren zu wenig, um ihm eine Stimme bei der Entscheidung zu lassen. Der Barytgehalt endlich kommt bei weitem dem der Margarinsäure am nächsten, wenn auch in einigen Fällen eine gröfsere Abweichung sichtbar ist, als man von einer vollkommen reinen Substanz erwarten kann.

Das Wichtigste aber für die Entscheidung der Frage, ob ich wirklich eine neue Säure, die Margarinsäure, unter Händen habe, scheint mir der Schmelzpunkt zu sein, der für die reine Säure zwischen 52° und 53° liegt; die Schmelzpunkte der benachbarten Palmitinsäure und Stearinsäure weichen zu sehr von diesem Schmelzpunkt ab, um eine Täuschung für möglich zu halten. Ich fürchte aber, man wird diesen Schmelzpunkt gerade gegen mich geltend machen und darauf hin die Margarinsäure nicht für eine einfache Verbindung gelten lassen. Weitere Untersuchungen müssen hier entscheiden; mir ist diese Abnormität des Schmelzpunktes auch

das Merkwürdigste bei dieser Untersuchung, alles andere liefs sich vorher bestimmen, dieser Schmelzpunkt aber nicht.

Eine gleiche Gesetzmäfsigkeit für die Schmelzpunkte wie für die Siedepunkte herrscht aber bestimmt nicht. Sehen wir nicht an der Essigsäure, die zu derselben Säurereihe wie die Margarinsäure gehört, einen solchen Fall der Unregelmäfsigkeit der Shcmelzpunkte? Sie ist unter + 16° fest, während die benachbarte Ameisensäure und Propionsäure bei 0° noch flüssig sind. Noch zahlreichere Beispiele für den Fall, dafs Glieder einer homologen Reihe höhere Schmelzpunkte als die kohlenstoffreicheren Glieder besitzen, liefern die zusammengesetzten Methyl- und Aethyläther; erstere, obgleich die kohlenstoffärmeren, sind häufig bei 0° fest, während die letzteren bei derselben Temperatur flüssig sind.

---

2) Notiz über einige Doppeläther und zusammengesetzte Aether des Cetylalkohols;

von *Demselben.*

Eine für die Alkohole besonders wichtige Gruppe von Verbindungen, die Doppeläther und zusammengesetzten Aether, hat man beim Cetylalkohol noch nicht studirt. Es war anfangs meine Absicht, auch diese näher zu untersuchen, wegen Mangel an Zeit mufste ich jedoch bald abbrechen und mich auf die Margarinsäure beschränken. Die von mir schon erhaltenen Resultate gebe ich als Notizen, die bei einer späteren Untersuchung von Nutzen sein können.

Von den Doppeläthern habe ich den Aethyl-Cetyläther und Amyl-Cetyläther dargestellt. Natriumalkoholat und Natriumamylat wurden in Weingeist oder Fuselöl gelöst, mit Jodcetyl gekocht, bis keine Ausscheidung von Jodnatrium

mehr zu bemerken war; durch Destillation und Waschen mit Wasser wurden die fremden Bestandtheile entfernt und die Doppeläther aus Weingeist umkrystallisirt.

Aethyl-Cetyläther $\left.\begin{matrix} C_{32}H_{33} \\ C_4\,H_5 \end{matrix}\right\} O_2$. — Aus Weingeist setzt er sich in Blättchen ab, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind und schon bei 20° schmelzen.

0,267 Grm. lieferten 0,789 Grm. Kohlensäure und 0,327 Grm. Wasser.

	gefunden	berechnet
C	80,5	80,00
H	13,6	13,33
O	5,9	6,67.

Amyl-Cetyläther $\left.\begin{matrix} C_{32}H_{33} \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} O_2$. — Er gleicht dem Aethyl-Cetyläther, sein Schmelzpunkt liegt bei 30°.

0,264 Grm. lieferten 0,771 Grm. Kohlensäure und 0,329 Grm. Wasser.

	gefunden	berechnet
C	79,6	80,7
H	13,8	14,1
O	6,6	5,2.

Essigsäure-Cetyläther $\left.\begin{matrix} C_4\,H_3\,O_2 \\ C_{32}H_{33} \end{matrix}\right\} O_2$. — Ich erhielt ihn sowohl beim Behandeln des Cetylalkohols mit Essigsäure und Salzsäure, als auch mit Essigsäure und Schwefelsäure. Aus der Mischung wurde er mit Wasser gefällt und durch Auflösen in Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung rein erhalten. Er scheidet sich anfangs ölartig ab, erstarrt aber nach einiger Zeit in niedriger Temperatur zu einer nadelförmig krystallinischen Masse; er schmilzt schon bei 18°,5.

0,3075 Grm. lieferten 0,857 Grm. Kohlensäure und 0,360 Grm. Wasser.

	gefunden	berechnet
C	76,0	76,0
H	13,0	12,7
O	11,0	11,3.

Benzoësäure-Cetyläther $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{32}H_{33}\end{matrix}\right\}O_2$. — Aequivalente Mengen Chlorbenzoyl und Cetylalkohol erwärmte ich, so lange noch Salzsäureentwickelung wahrzunehmen war; der Rückstand wurde dann in Aether gelöst und daraus mit Weingeist gefällt. — Krystallinische Schuppen, in Aether leicht, in Weingeist schwer löslich und bei 30° schmelzend.

0,375 Grm. lieferten 1,085 Grm. Kohlensäure und 0,39 Grm. Wasser.

	gefunden	berechnet
C	78,5	79,4
H	11,5	10,9
O	11,0	10,9
	100,00	100,00.

Diese wenigen Versuche zeigen zur Genüge, dafs die zusammengesetzten Aether des Cetylalkohols leicht nach denselben Methoden gewonnen werden können, welche man zur Darstellung der entsprechenden Verbindungen homologer Alkohole anwendet.

---

3) Ueber einige Zersetzungen des Leucins;

von *Hugo Schwanert.*

Das Leucin und seine Homologen reihen sich durch ihre Bildung aus den Aldehyden der fetten Säuren, durch ihre Zersetzung unter Einflufs oxydirender Stoffe in Nitrile, Kohlensäure und Wasser, durch das Auftreten der Leucinsäure, Milchsäure u. s. w. bei Behandlung mit salpetriger Säure und durch andere Reactionen den merkwürdigsten Verbindungen der Chemie an und gewinnen noch dadurch besonderes Interesse, dafs einige von ihnen — im freien oder ge-

paarten Zustande — ziemlich verbreitet im thierischen Organismus vorkommen. Erwägt man ferner, dafs Leucin ein Hauptzersetzungsproduct der Proteïnstoffe durch Säuren und Alkalien ist, so gewinnt die Kenntnifs seiner Constitution eine besondere Bedeutung, indem damit ein Schritt weiter zur Aufklärung jener räthselhaften Verbindungen geschehen ist, denn erst wenn uns die chemische Natur ihrer Zersetzungsproducte bekannt ist, können wir hoffen, Licht über die Constitution der Muttersubstanz selbst zu erhalten. Neue Untersuchungen der Metamorphosen des Leucins schienen mir nothwendig, um dem Ziele — Aufstellung einer rationellen Formel — etwas näher zu rücken.

Das zu diesen Versuchen verwandte Leucin habe ich theils aus Horn, theils aus Käse durch Kochen mit Schwefelsäure dargestellt; für die günstigsten Verhältnisse möchte ich nach wiederholten Versuchen die folgenden bezeichnen :

Man übergiefst 2 Pfund Hornspähne mit einem Gemisch von 5 Pfund englischer Schwefelsäure und 13 Pfund Wasser und kocht die bald entstehende bräunlichgelbe Lösung 24 Stunden unter stetem Erneuern des verdampfenden Wassers. Die noch heifse Flüssigkeit wird zur Entfernung der freien Schwefelsäure mit Kalk endlich bis zur alkalischen Reaction versetzt, der sich abscheidende Gyps abfiltrirt und das auf etwa 12 Pfund abgedampfte Filtrat zur Abscheidung des noch in Lösung befindlichen Kalks mit Oxalsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt; man filtrirt vom gefällten oxalsauren Kalk und verdampft das Filtrat bis zur Erscheinung einer Krystallhaut. In der Regel scheiden sich beim Erkalten drusenartig gruppirte, gelbliche Blättchen und unregelmäfsige Körnchen von gleicher Farbe aus, von denen man bei weiterem Eindampfen der Mutterlauge noch mehr erhält; sie bestehen zum gröfsten Theil aus Leucin, mit veränderlichen, aber selten fehlenden Mengen von Tyrosin. Nach zweimali-

gem Umkrystallisiren löst man zur Trennung dieser Stoffe die Krystallmasse in so viel heifsem Wasser, dafs nach dem Erkalten der Lösung nur ein geringer Theil sich abscheidet, welcher aus Nadeln des in Wasser schwer löslichen Tyrosins besteht, während fast alles Leucin in Lösung bleibt; diese concentrirte Leucinlösung wird mit Thierkohle entfärbt, dann eingedampft, und das ausgeschiedene Leucin nach dem Pressen zwischen Papier aus kochendem Weingeist umkrystallisirt, woraus man es in vollkommen weifsen Blättchen erhält.

Eine Verminderung der Säure von obiger Verdünnung auf weniger als 9 Theilen auf 1 Theil Hornspähne wirkte nachtheilig auf den Ertrag von Leucin. Während bei gleicher Dauer des Kochens die Anwendung einer mit 3 Theilen Wasser verdünnten englischen Schwefelsäure reichliche Mengen Leucin gab, lieferte eine mit 4 bis 5 Theilen Wasser verdünnte Säure einen geringeren Ertrag; die Anwendung einer concentrirteren Säure, als eben angegeben ist, zeigte keinen nachtheiligen, aber auch keinen vortheilhaften Einflufs, und selbst mit englischer Schwefelsäure konnte aus dem Horn Leucin dargestellt werden, nur war in diesem Falle seine Reinigung äufserst schwierig. — Eine geringere Concentration der Säure kann nicht durch längeres Kochen des Gemisches ausgeglichen werden, wie auch durch das sehr concentrirte Säuregemisch die Bildung des Leucins keineswegs entsprechend beschleunigt wird. Hornspähne wurden im angegebenen Verhältnisse mit der Säure 30, 24, 16, 8, 4 und 3 Stunden gekocht, wobei sich keine erhebliche Differenzen in der Ausbeute an Leucin, wohl aber in der an Tyrosin zeigten; nach dreistündigem Kochen hatte sich schon die ganze Menge des Leucins gebildet, während das Tyrosin erst später aus der Hornsubstanz entsteht, ähnlich wie es bei Einwirkung des schmelzenden Kalihydrats stattfindet,

dagegen ist bei nicht drei Stunden dauerndem Kochen die Leucinausbeute geringer.

Hinterberger läfst nach Neutralisation der sauren Lösungen mit Kalk diese noch 24 Stunden mit dem Gypse kochen; ich habe bei Befolgung dieser Vorschrift nicht mehr oder reineres Leucin erhalten können; eine dadurch vielleicht bewirkte Entfärbung der Lösung habe ich nie beobachtet, dagegen entfärbte sie sich meistens dann sehr, wenn Schwefelwasserstoff hindurchgeleitet wurde, um das bei Anwendung kupferner Kessel aufgenommene Kupfer zu entfernen. Die Umständlichkeit des Einleitens von Kohlensäure in die kochende Lösung zur Fällung des Kalks, wie es von Einigen vorgeschrieben ist, veranlafste mich, Oxalsäure anzuwenden, von welcher ein geringer Ueberschufs die Abscheidung des Leucins nicht erschwert.

1. *Einwirkung höherer Temperatur auf Leucin.* — Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt das Leucin ohne vorher zu schmelzen; diese Beobachtung ist richtig und findet sich in allen Lehrbüchern angegeben. Dagegen hat eine andere, schon lange von Proust und Braconnot erwähnte Thatsache, dafs Leucin bei stärkerem Erhitzen schmelze und ein gelbes, öliges, zuletzt erstarrendes Destillat liefere, nicht die Aufmerksamkeit erregt, welche sie verdient.

Wird in einer kleinen Retorte bei 100° getrocknetes Leucin im Oelbade oder vorsichtig über freiem Feuer erhitzt, so bleibt es bis 160° unverändert, färbt sich bei steigender Temperatur erst gelblich, später braun und schmilzt bei 170° zu einer hellbraunen, zähflüssigen Masse, aus der sich fortwährend weifse Dämpfe entwickeln. Diese ziehen sich im kälteren Theile des Retortenhalses als ölige Streifen herab und sammeln sich in der Vorlage als gelbe, mit fettem Oel vergleichbare, ammoniakalisch riechende Flüssigkeit, die bei starker Abkühlung zu einer gallertartigen, mit krystallinischen

Blättern durchzogenen Masse erstarrt; bei dieser Destillation tritt etwas kohlensaures Ammoniak ab. Nach wiederholt angestellten Versuchen scheint die Bildung und Destillation dieses öligen Productes vorzugsweise bei 180° stattzufinden, denn schon bei 184° wird das schmelzende Leucin stark braun, die flüchtigen Producte vermindern sich und verschwinden vollständig bei 200°. Der Rückstand in der Retorte ist eine braune harzige Masse, welche selbst bei 300° keine weiteren Destillationsproducte liefert.

Das Destillat löst sich leichter in Weingeist als in Wasser und in diesem unter Abscheidung einiger Oeltropfen, reagirt alkalisch und entwickelt mit Salzsäure Kohlensäure. Die salzsaure Lösung wurde zur Trockne gebracht, mit absolutem Alkohol ausgezogen, der etwas Salmiak ungelöst liefs und der alkoholische Auszug wieder verdunstet; bei längerem Stehen setzten sich grofse flache Tafeln ab, die nach dem Waschen mit etwas Wasser und Pressen zwischen Papier weifs waren, sich fettig anfühlen liefsen und in Wasser und Weingeist sich leicht lösten. — Wenn man die wässerige Lösung dieses Salzes mit einem Ueberschufs von concentrirter Kalilauge vermischt, so erhebt sich eine ölartige Schicht, welche bei der Destillation farblos übergeht und nach dem Trocknen über Kalihydrat und nochmaliger Destillation eine leicht bewegliche, stark alkalisch reagirende, zugleich nach Ammoniak und Fuselöl riechende Flüssigkeit ist; das spec. Gew. ist geringer als das des Wassers und der Siedepunkt liegt bei 97°. Alle diese Eigenschaften lassen das Destillat als *Amylamin* erkennen, was auch durch die damit angestellte Analyse bestätigt wurde. Ein Theil mit Salzsäure neutralisirt und mit Platinchlorid im Ueberschufs versetzt, gab einen in gelben Blättchen sich abscheidenden Niederschlag, der aus heifsem Alhohol umkrystallisirt und nach dem Trocknen bei 100° zur Analyse verwandt wurde :

0,1985 Grm. hinterliefsen nach dem Glühen 0,0665 Grm. Platin
0,193 " " " " " 0,065 " "

$C_{10}H_{13}N, HCl, PtCl_2$.

berechnet	gefunden	
33,66	33,5	33,67 pC. Platin.

Der nach der Destillation des Leucins in der Retorte bleibende geringe Rückstand ist dunkelbraun, in Wasser unlöslich, dagegen in heifsem Weingeist leicht löslich; ich konnte ihn nicht zur Analyse rein genug erhalten.

Sieht man diesen Rückstand, die geringen Mengen des brenzlichen Oels im Destillate und das Ammoniak als secundäre Producte an, so zerlegt sich das Leucin bei 180° in *Kohlensäure* und *Amylamin*.

2. *Einwirkung der Schwefelsäure auf Leucin.* — Leucin löst sich in rauchender Schwefelsäure unter geringer Gasentwickelung, welche nur durch die den Leucinblättchen anhängende Luft verursacht wird; je mehr man die Erwärmung vermeidet, desto farbloser wird die Lösung, die sich besonders dann stark bräunt, wenn man das Leucin mit der Schwefelsäure einige Zeit auf 100° erwärmt. Ich habe verschiedene Portionen Leucin mit Schwefelsäure behandelt und zwar so, dafs ich entweder beim Lösen jede Erwärmung vermied, oder bis 100° erwärmte oder auch ½ Stunde hindurch bei dieser Temperatur erhielt. Jede dieser Lösungen wurde für sich mit Wasser verdünnt, erwärmt, mit kohlensaurem Baryt im Ueberschufs versetzt, dann heifs filtrirt und die ablaufende mehr oder weniger gelbliche Flüssigkeit im Wasserbade eingedampft. Die hierbei sich abscheidenden Krystalle, welche von jeder Darstellung besonders analysirt wurden, erwiesen sich als reines Leucin.

Ein vierstündiges Erhitzen des Leucins mit der Schwefelsäure im Luftbade auf 150° veranlafst eine bedeutende Entwickelung von schwefliger Säure und starke Bräunung;

wird die Lösung, wie vorhin erwähnt, mit kohlensaurem Baryt u. s. w. behandelt, so erhält man wieder unzersetztes Leucin; eine Verbindung desselben mit der Schwefelsäure oder ein gut characterisirtes Zersetzungsproduct ist auf diesem Wege nicht zu erreichen.

Ich versuchte nun das Verhalten des Leucins gegen wasserfreie Schwefelsäure. Das Anhydrid wird von dem trockenen Leucin unter mäfsiger Erwärmung rasch absorbirt und bildet damit eine braune, geruchlose, schwer fliefsende Lösung, aus welcher sich bei längerem Erwärmen auf 100° unter starkem Aufschäumen Kohlensäure und schweflige Säure entwickeln. Die mit Wasser verdünnte und mit kohlensaurem Baryt behandelte Lösung liefert bei weitem weniger Leucin, als zum Versuche angewandt wurde, und aufserdem eine bedeutende Menge einer braunen, zähen Masse, welche in Wasser gelöst nach dem Uebersättigen mit Kalk Ammoniak und, wie durch den Geruch zu erkennen ist, auch etwas Amylamin entwickelt.

Beim Vermischen der Lösung des Leucins in Schwefelsäureanhydrid mit Wasser, nachdem durch Erhitzen auf 100° Kohlensäure und schweflige Säure entwickelt waren, bemerkte man einen angenehmen obstähnlichen Geruch. Bei der Destillation ging eine ätherisch riechende, trübe Flüssigkeit über, die sich nach kurzer Zeit in zwei Schichten trennte. Die untere war Wasser, die obere wurde mit etwas Kalilauge von schwefliger Säure, mit Chlorcalcium von Wasser befreit und rectificirt; sie war wasserhell, leicht beweglich, siedete bei 97°, brannte mit leuchtender Flamme, löste sich in allen Verhältnissen in Weingeist und Aether, wenig in Wasser und erstarrte beim Schütteln mit saurem schwefligsaurem Alkali zu einer weifsen krystallinischen Masse; es war mithin der Aldehyd der Valeriansäure, wie durch die folgende Analyse bestätigt wird :

0,233 Grm. lieferten 0,590 Grm. CO_2 und 0,243 Grm. HO.

		berechnet	gefunden
C_{10}	60	69,8	69,2
H_{10}	10	11,6	11,6
O_2	16	18,6	—
	86	100,0.	

3. *Einwirkung des Chlors auf Leucin.* — Wird mit 2 Theilen Wasser übergossenes Leucin in einer tubulirten Retorte einem Chlorstrome ausgesetzt, so löst es sich unter Erwärmung und Gasentwickelung. Die Lösung ist gelblich, trübt sich mehr und mehr und scheidet zuletzt an ihrer Oberfläche ein rothgelbes, öliges Liquidum ab, welches schon während des Chloreinleitens zum Theil überdestillirt, vollständig aber erst durch Anwendung äufserer Wärme verflüchtigt wird. Das Chlor scheint auch auf dieses Product einzuwirken, denn an den grofsen, auf der Oberfläche schwimmenden Oeltropfen ist fortwährende Gasentwickelung zu bemerken. Es bleibt in der Retorte eine gelbe saure Flüssigkeit, welche durch Chlor nicht mehr verändert wird; bei einigen Versuchen schieden sich noch gelbe, nur in Weingeist lösliche Krystallblättchen ab.

Das bei Einwirkung des Chlors auf Leucin auftretende Gas ist Kohlensäure, denn in Kalkwasser erzeugt es einen starken weifsen Niederschlag. Die auf dem Destillat schwimmende ölige Flüssigkeit wurde durch Schütteln mit Kalilauge vom Chlor befreit, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt; sie ging wasserhell über, roch angenehm dem Bittermandelöl ähnlich, schmeckte scharf gewürzhaft, erzeugte auf Papier einen wieder verschwindenden Fettflecken, löste sich kaum in Wasser, aber leicht in Weingeist und Aether und siedete bei 130 bis 132°. Bis auf eine Differenz im Siedepunkt zeigte dieses Product alle Eigenschaften des *Valeronitrils*; die Analysen ergaben jedoch einen Chlorgehalt.

1.	0,2705 Grm.	lieferten	0,630 Grm.	CO_2	und 0,236 Grm.	HO
	0,195	„	0,107	„ Chlorsilber		
	0,2095	„	0,02936	„ Stickstoff		
2.	0,2635	„	0,647	„ CO_2	und 0,234 Grm.	HO
	0,2185	„	0,076	„ Chlorsilber		
	0,2885	„	0,04331	„ Stickstoff.		

Das Chlor liefs sich erst nach dem Glühen der Substanz mit Kalk nachweisen. — Wenn man den Chlorgehalt als von Chlorvaleronitril — $C_{10}H_8ClN$ — herrührend annimmt und eine diesem Chlorgehalt entsprechende Menge Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff von den gefundenen Zahlen abzieht, so besitzt der Rest die Zusammensetzung des Valeronitrils, welches namentlich die Analyse der zweiten Substanz deutlich zeigt :

Valeronitril		Chlorvaleronitril	
C_{10}	72,29	C_{10}	51,07
H_9	10,84	H_8	6,81
N	16,87	Cl	30,21
		N	11,91
	100,00		100,00.

I.

	Gefunden		Chlorvaleronitril		Valeronitril		Procentgehalt
C	63,51	=	22,95	+	40,56	oder	72,66 pC.
H	9,70	=	3,06	+	6,64	„	11,89 „
Cl	13,58	=	13,58	+	—		—
N	13,96	=	5,35	+	8,61	„	15,45 „
	100,75	=	44,94	+	55,81	„	100,00.

II.

	Gefunden		Chlorvaleronitril		Valeronitril		Procentgehalt
C	66,93	=	14,67	+	52,26	oder	72,78 pC.
H	9,90	=	1,95	+	7,95	„	11,06 „
Cl	8,68	=	8,68	+	—		—
N	15,01	=	3,42	+	11,59	„	16,16 „
	100,52	=	28,72	+	71,80	„	100,00 „

Das Destillat ist mithin *Valeronitril*, gemischt mit variirenden Mengen *Chlorvaleronitril*, welches den etwas höheren Siedepunkt bedingt.

Die nach der Behandlung mit Chlor in der Retorte bleibende saure Leucinlösung färbt sich beim Eindampfen im Wasserbade dunkelbraun und scheidet nach mäfsiger Concentration Krystallblättchen ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist und Pressen zwischen Papier weifs und seideartig glänzend erscheinen, schwach sauer schmecken und beim Verbrennen einen Geruch nach brennendem Horn entwickeln.

0,2175 Grm. lieferten 0,385 Grm. CO_2 und 0,185 Grm. HO
0,178 „ „ 0,088 „ Chlorsilber
0,505 „ „ 0,04704 „ Stickstoff.

Diese Krystalle sind hiernach eine Verbindung von 2 Atomen Leucin mit 1 Atom Salzsäure 2 $C_{12}H_{13}NO_4$, HGl.

	Berechnet	Gefunden
C	48,24	48,27
H	9,04	9,42
N	9,37	9,31
Gl	11,91	12,25
O	21,44	—
	100,00.	

Gleich zusammengesetzte Salzsäureverbindungen waren vom Glycin und Alanin schon bekannt.

Von dem krystallinischen gelben Körper, der sich zuweilen unter noch nicht ermittelten Umständen beim Zuleiten des Chlors ausscheidet, habe ich leider nicht die zu einer vollständigen Analyse ausreichende Menge erhalten können; er bildet sich auf der Oberfläche der Lösung und im oberen Theil der Retorte, besteht aus kleinen Blättchen, ist schwach gelblich ins Grüne schillernd, löst sich nicht in Wasser, ziemlich schwierig in Weingeist, mit weinrother Farbe in Na-

tronlauge und läfst sich unverändert sublimiren; seine weingeistige Lösung liefert beim Eindampfen oder freiwilligen Verdunsten nur wenige Krystalle, sie färbt sich braun und hinterläfst einen harzigen Rückstand. Aehnliche Umwandlung erleiden die Krystalle, wenn während ihrer Abscheidung aus der Leucinlösung diese anhaltend gekocht wird. Vielleicht ist dieses Product durch Einwirkung des Chlors auf Valeronitril entstanden; denn erst nach dessen Auftreten bemerkt man sie; ist dasselbe abdestillirt, so werden auch bei fortgesetztem Einleiten des Chlors in die salzsaure Leucinlösung durchaus keine Krystalle mehr gebildet. Die folgenden Chlor- und Stickstoffbestimmungen gestatten noch keinen Schlufs auf ihre Zusammensetzung :

0,131 Grm. lieferten 0,00271 Grm. Stickstoff = 2,07 pC. Stickstoff.

0,108 Grm. lieferten 0,257 Grm. Chlorsilber = 58,86 pC. Chlor.

Ich habe noch Versuche darüber angestellt, ob bei dieser Zersetzung des Leucins durch Chlor die Gegenwart von Wasser nothwendig ist.

Wird trockenes Chlorgas über trockenes Leucin geleitet, so findet eine bedeutende Wärmeentwickelung und starke Bräunung des Leucins statt; wenn jedoch der Apparat während der Operation durch Eis gut gekühlt wird, so erscheint das Leucin selbst nach mehrstündigem Ueberleiten des Chlors höchstens schwach gelblich. Bei quantitativer Ausführung dieses Versuchs ergiebt sich stets eine Gewichtszunahme des Leucins um 27,1 bis 27,4 pC., und wenn man diese für Chlor berechnet, so scheint 1 Atom Leucin 1 Atom Chlor aufgenommen zu haben, wonach die berechnete Gewichtszunahme 27,1 pC. sein würde; da aber organische Körper sich direct nie mit weniger als 2 Atomen Chlor vereinigen, so ist die Verbindung von 1 Atom Chlor mit 1 Atom Leucin

sehr unwahrscheinlich. — Durch den Geruch läfst sich aufserdem die Gegenwart von Valeronitril in diesem chlorhaltigen Leucin entdecken und somit auch auf eine gleichzeitige Entwickelung von Kohlensäure schliefsen; beide Verbindungen wurden bei wiederholten Versuchen nachgewiesen.

Zu dem Ende leitete ich die Gase, welche bei Einwirkung des trockenen Chlors auf kalt gehaltenes Leucin auftreten, in Kalkwasser, woraus sich kohlensaurer Kalk absetzte; als nach etwa 2 Stunden kein Chlor mehr absorbirt wurde, erwärmte ich die Retorte, welche das Leucin enthielt, gelinde, wobei ein gelbliches Oel überging, das seinen äufseren Eigenschaften nach für Valeronitril erkannt wurde; durch die Erwärmung bräunte sich das Leucin sehr schnell und löste sich nicht mehr vollständig in Wasser, aber vollständig in Weingeist.

Bei der Analyse des mit Chlor in der Kälte behandelten Leucins wurde das Chlor theils mit salpetersaurem Silberoxyd aus der weingeistigen Lösung gefällt, theils in der mit Kalk geglühten Substanz bestimmt.

1. 0,263 Grm. in Weingeist gelöst und mit Silber gefällt gaben 0,194 Grm. Chlorsilber = 18,2 pC. Chlor.
   0,286 Grm. derselben Substanz mit Kalk geglüht lieferten 0,301 Grm. Chlorsilber = 25,8 pC. Chlor.
2. 0,2815 Grm. Substanz anderer Bereitung lieferten in weingeistiger Lösung 0,214 Grm. Chlorsilber = 18,7 pC. Chlor.
   0,222 Grm. mit Kalk geglüht lieferten 0,22 Grm. Chlorsilber = 24,5 pC. Chlor.

Diese Analysen zeigen, dafs das Chlor theils als Salzsäure, theils den Wasserstoff substituirend in dem mit Chlor behandelten Leucin enthalten ist; die Substitution erstreckt sich nur auf das Valeronitril, denn kocht man das Product mit Silberoxyd (wobei das Chlorvaleronitril entweicht), so

krystallisirt aus dem Filtrat reines chlorfreies Leucin. Auch die zufällig für 1 Atom Chlor passende Gewichtszunahme des Leucins erklärt sich : Bei niederer Temperatur wird allein die sich bildende Kohlensäure, aber nicht das Valeronitril entweichen und auf dieses wirkt das Chlor, indem es Wasserstoff substituirt und so fast genau den Gewichtsverlust ersetzt, welchen das Entweichen der Kohlensäure verursacht.

$$7\,(C_{12}H_{13}NO_4) + 8\,Cl = \underbrace{\left\{\begin{matrix} 6\,(C_{12}H_{13}NO_4,\ HCl) \\ C_{10}H_7Cl_2N \end{matrix}\right\}}_{\text{Atomgewicht } 1157.} + C_2O_4$$

Das Atomgewicht von 7 At. Chlor und 7 At. Leucin ist aber 1165. — Dafs das bei Einwirkung des Chlors auf Leucin entstehende Product wirklich ein Gemenge von der Zusammensetzung

$$6\,(C_{12}H_{13}NO_4,\ HCl) + C_{10}H_7Cl_2N$$

ist, beweisen die Chlorbestimmungen : Der ganze Chlorgehalt dieses Gemenges beträgt 24,6 pC., von welchem aber nur 18,4 pC. als Salzsäure vorhanden sind.

	berechnet	gefunden 1.	gefunden 2.	
Als Salzsäure	18,4	18,2	18,7	pC. Chlor
Chlor überhaupt	24,6	25,8	24,5	pC. Chlor.

Das Wasser nimmt mithin bei der Zersetzung des Leucins durch Chlor keinen Antheil, denn auch trockenes Leucin wird zerlegt in Kohlensäure, Valeronitril und Wasserstoff; der letztere bildet mit Chlor Salzsäure, die sich mit dem noch unzersetzten Leucin verbindet, während zugleich ein Theil des Chlors auf das Valeronitril substituirend wirkt.

4. *Brom verhält sich gegen Leucin* ganz analog dem Chlor; es treten dieselben Zersetzungsproducte auf unter gleichzeitiger Bildung von Bromwasserstoff-Leucin.

5. *Einwirkung von Jodäthyl auf Leucin.* — Trockenes Leucin mit überschüssigem Jodäthyl in verschlossenen Röhren mehrere Tage auf 100° erhitzt, scheint keine Verände-

rung zu erleiden; bei 110° tritt langsam Lösung des Leucins zu einer braunen, syrupdicken Flüssigkeit ein, welche in Wasser kaum, in Weingeist leicht löslich ist. Wenn man die weingeistige Lösung nach dem Abdestilliren des überschüssig angewandten Jodäthyls mit Silberoxyd schüttelt, das in Menge sich abscheidende Jodsilber abfiltrirt und das gelöste Silber mit Schwefelwasserstoff entfernt, so erhält man eine gelblich gefärbte Lösung, aus der sich nach dem Verdunsten des Weingeistes krystallinische, dem Leucin sehr ähnliche Blättchen abscheiden. Die Analyse zeigte auch, dafs sie unverändertes Leucin sind: 0,248 Grm. gaben 0,0267 Grm. = 10,7 pC. Stickstoff; der für Leucin berechnete Procentgehalt ist 10,6 Stickstoff. Wasserstoff war in dem Leucin nicht durch Aethyl substituirt.

Von der elementaren Zusammensetzung des Leucins ausgehend lassen sich die erwähnten Zersetzungen desselben leicht erklären. Ein Atom Kohlensäure und ein Atom Amylamin addirt geben die Zusammensetzung des Leucins, welches sich in beide Verbindungen in hoher Temperatur zerlegt. — Bei Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids ist wohl zu beachten, dafs erst nach dem Wasserzusatz Kohlensäure, schweflige Säure und Valeraldehyd auftreten, das Wasser also von wesentlichem Einflufs ist. — Die Bildung des Valeronitrils und der Kohlensäure aus Leucin ist durch eine Entziehung des Wasserstoffs durch Chlor zu erklären; die bei der Zersetzung sich bildende Salzsäure vereinigt sich mit dem unzersetzt gebliebenen Leucin, und da auf diese Verbindung das Chlor nicht mehr einwirkt, so entgeht ein grofser Theil der Umwandlung in Kohlensäure und Valeronitril. Man kann eine grofse Menge Valeronitril erhalten, wenn man in die kalische Lösung des Leucins Chlor leitet; die sich

bildende Salzsäure wird dann vom Kali aufgenommen und das Leucin bleibt der Zersetzung durch Chlor ausgesetzt.

Aus diesen Zersetzungen läfst sich eine rationelle Formel für das Leucin aufstellen, welche die meisten Verhältnisse desselben sehr gut erklärt und es mit anderen Verbindungen in eine Gruppe bringt. Das Zerfallen des Leucins in höherer Temperatur in Amylamin und Kohlensäure erinnert an das Verhalten der *Carbanilsäure* oder *Anthranilsäure* bei gleicher Behandlung, und ich halte es für wahrscheinlich, dafs das Leucin *Amylcarbaminsäure* ist. Folgende Gleichungen geben ein Bild der Zersetzung beider Substanzen :

$$C_{12}H_{13}NO_4 = \left.\begin{matrix}N(C_{10}H_{11})(C_2O_2)H \\ H\end{matrix}\right\} O_2 = C_2O_4 + C_{10}H_{13}N$$

(Leucin) (Amylcarbaminsäure) (Amylamin)

$$C_{14}H_7NO_4 = \left.\begin{matrix}N(C_{12}H_5)(C_2O_2)H \\ H\end{matrix}\right\} O_2 = C_2O_4 + C_{12}H_7N$$

(Anthranilsäure) (Carbanilsäure) (Anilin).

Bei Behandlung mit salpetriger Säure liefern Leucin und Anthranilsäure die Leucinsäure und Salicylsäure, beide müssen als entsprechende Glieder verschiedener Reihen angesehen werden.

Von diesem Gesichtspunkte ausgehend hoffte ich mittelst Schwefelsäure aus dem Leucin die der Sulfanilsäure entsprechende Sulfamylaminsäure zu erhalten, aber meine Erwartungen sind nicht erfüllt; jedoch lassen sich die beobachteten Zersetzungsproducte — Valeral, Kohlensäure, Ammoniak und schweflige Säure — aus der angenommenen Formel ohne Zwang ableiten : Der Valeraldehyd ist durch Oxydation des Amyls durch die Schwefelsäure entstanden, daher das Auftreten der schwefligen Säure, Kohlensäure und Ammoniak sind aber die Bestandtheile, welche vom Leucin nach Abzug dieser Atomgruppe übrig bleiben; möglicher Weise hat sich auch zu Anfang die Sulfamylaminsäure gebildet, durch deren Zersetzung die genannten Producte erst entstanden sind,

wofür besonders der Umstand zu sprechen scheint, dafs die saure Flüssigkeit nach dem Abdestilliren des Valeraldehyds beim Neutralisiren mit Kalk Amylamin entwickelt.

Dafs durch oxydirende Substanzen, durch Chlor, Braunstein und Schwefelsäure u. s. w. sich Kohlensäure und Valeronitril bilden, ist nach der Formel der Amylcarbaminsäure für das Leucin, welche die Radicale Carbamyl und Amyl enthält, sehr begreiflich; die Oxydation erstreckt sich auf 4 Atome Wasserstoff, die als Wasser oder Salzsäure ausscheiden, und der Rest enthält die Elemente für Kohlensäure und Valeronitril.

Wenn das Leucin nach der Formel der Amylcarbaminsäure zusammengesetzt ist, so mufs bei der Bildung desselben aus dem Aldehyd der Valeriansäure mittelst Blausäure und Salzsäure das Radical Valeryl in Amyl übergehen, was bisher noch nicht beobachtet ist; indem ich aus dem Leucin das Amylamin darstellte, ist der Beweis für diese Umwandlung geliefert, und es scheint mir nicht gewagter, die Entstehung des Amyls aus dem Valeryl schon beim Kochen mit Salzsäure und Blausäure, als bei einer Temperatur von 180° ohne Mitwirkung eines fremden Körpers anzunehmen, zwischen beiden Fällen hat man aber nach den angeführten Versuchen nur zu wählen.

---

4) Verbindungen der Anthranilsäure mit Säuren;

von *W. Kubel.*

Sind Leucin und Anthranilsäure ähnlich constituirte Verbindungen, wie es in der vorhergehenden Abhandlung wahrscheinlich gemacht ist, so mufs man viele von jenem beob-

achtete Eigenschaften auch bei dieser finden. Die Fähigkeit, sich mit Säuren zu verbinden, ist vom Leucin bekannt, war bei der Anthranilsäure aber noch nicht beobachtet; meine Versuche mit der Anthranilsäure sollten zunächst diesen Punkt zur Entscheidung bringen.

Salzsäure-Anthranilsäure $C_{14}H_7NO_4$, HCl. — Aus Indigo dargestellte trockene Anthranilsäure absorbirt trockenes Salzsäuregas, es hält jedoch sehr schwer, so eine constante Verbindung zu erhalten. Löst man die Anthranilsäure in erwärmter concentrirter Salzsäure, so krystallisirt beim Erkalten die neue Verbindung in feinen Nadeln heraus. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure lieferten 0,283 Grm. derselben 0,234 Grm. Chlorsilber :

	berechnet	gefunden
Chlor	20,46	20,44 pC.

Beim Erhitzen liefert diese Verbindung ein krystallinisches Sublimat, das den Reactionen nach salzsaures Anilin ist.

Salpetersäure-Anthranilsäure $C_{14}H_7NO_4$, NHO_6. — Sie wurde durch Fällen der vorigen Verbindung mit 1 Atom salpetersaurem Silberoxyd erhalten; das vom Chlorsilber erhaltene Filtrat hinterliefs beim Verdunsten grofse prismatische Krystalle, die in kochendem Weingeist leicht löslich sind. Wird 1 Atom der Salzsäure-Anthranilsäure mit 2 Atomen salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so krystallisirt aus der filtrirten Flüssigkeit nach der Concentration allerdings eine silberhaltige Verbindung, die jedoch bei mehreren Versuchen weniger Silber enthielt, als der Formel $C_{14}H_7NO_4$, NHO_6 + $NAgO_6$ entspricht. Salpetersaurer Baryt vereinigte sich nicht mit der Salpetersäure-Anthranilsäure; aus den gemischten Lösungen beider krystallisirte jede Verbindung für sich.

Schwefelsäure-Anthranilsäure 2 $C_{14}H_7NO_4$, $S_2H_2O_8$. — Sie wurde aus der Salzsäureverbindung und schwefelsaurem

Silberoxyd dargestellt und bildet meist concentrisch vereinigte Nadeln.

0,184 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, lieferten 0,115 Grm. schwefelsauren Baryt.

	berechnet	gefunden
Schwefelsäure	21,50	21,44 pC.

Oxalsäure-Anthranilsäure 2 $C_{14}H_7NO_4$, $C_4H_2O_8$. — Aus der Salzsäureverbindung und oxalsaurem Silberoxyd dargestellt krystallisirt sie in kleinen seideglänzenden Schuppen.

0,226 Grm. bei 100° getrocknet wurden mit Kalk gefällt und der geglühte oxalsaure Kalk mit Schwefelsäure in schwefelsauren Kalk verwandelt; dieser wog 0,090 Grm., entsprechend 0,04763 Grm. Oxalsäure.

	berechnet	gefunden
Oxalsäure	20,8	21,0 pC.

---

5) Notiz über Chlorstyrol;

von *Demselben.*

Styrolchlorür, $C_{16}H_8Cl_2$, wurde durch Einleiten von trockenem Chlorgas in trockenes Styrol dargestellt; wird es mit weingeistigem Kali erwärmt, so entsteht ein schweres, angenehm riechendes Oel, das die Augen stark zu Thränen reizt. Diese letzte Verbindung zersetzt sich bei der Destillation unter starker Salzsäureentwickelung, kann jedoch mit Wasserdämpfen farblos überdestillirt werden; eine Chlorbestimmung lieferte 18,58 pC. Chlor, während Chlorstyrol, $C_{16}H_7Cl$, 25,58 pC. enthält.

Läfst man dieses Oel mit wenig Wasser übergossen an der Luft stehen, so nimmt das Wasser bald stark saure Reaction von freier Salzsäure an und es scheiden sich blätterige

Krystalle aus; die Krystalle wurden zwischen Papier geprefst und durch Sublimation gereinigt. Alle Eigenschaften derselben deuteten auf Benzoësäure, womit auch die gefundene Zusammensetzung übereinstimmte.

0,310 Grm. lieferten 0,7765 Grm. Kohlensäure und 0,136 Grm. Wasser.

	berechnet	gefunden
C_{14}	68,85	68,32
H_6	4,92	4,87
O_4	26,23	—
	100,00.	

6) Ueber die Sulfobenzoësäure;

von *H. Limpricht* und *L. v. Uslar.*

Eine Hauptrolle spielen in der organischen Chemie eigenthümliche Verbindungen, die man mit dem Namen *„gepaarte Verbindungen“* bezeichnet. Man hat aber wohl zu beachten, dafs dieser Ausdruck in zwei ganz verschiedenen Bedeutungen gebraucht wird, und mufs gestehen, dafs er in dem einen Sinne gerade nicht zur Entwickelung der Chemie beigetragen hat.

Das Wort *Paarung* ist zuerst von Gerhardt*) 1839 gebraucht. Wenn auch nicht alle Verbindungen, die er als Beispeile für gepaarte Verbindungen anführt, zufolge neuerer Untersuchungen ihre Formel behalten haben, so können sie dennoch für den vorliegenden Zweck zur Erläuterung des Begriffs benutzt werden. Von Kane war durch Einwirkung

*) Ann. chim. phys. LXXII, 186.

der Schwefelsäure auf Terpentinöl eine Säure erhalten, deren Kalksalz die Zusammensetzung $C_{20}H_{16} . SO_3$, CaO haben sollte, und von demselben Chemiker aus Aceton und Schwefelsäure zwei Säuren, für deren Kalksalze die Formeln $C_3H_3O . SO_3$, CaO und $C_6H_6O_2 . SO_3$, CaO gegeben wurden. Ferner hatte Mitscherlich durch Lösen des Sulfobenzids — $C_{12}H_5(SO_2)$ — in Schwefelsäure eine Säure dargestellt, deren Kalksalz man $C_{12}H_5(SO_2) . SO_3$, CaO schreiben konnte. — Hieraus folgert Gerhardt, dafs die Schwefelsäure sich mit Körpern, welche keine Metalloxyde sind, vereinigen kann ohne sie zu zersetzen und ohne eine andere Sättigungscapacität zu erlangen; da dieses nicht die gewöhnliche Verbindungsweise ist, wie man sie in den Salzen findet, auch nicht eine Substitution, da weder aus der Schwefelsäure noch dem indifferenten Körper etwas ausgetreten und in beiden nichts substituirt ist, so mufs dieses eine besondere Art chemischer Verbindung sein, welche man *Paarung* nennen kann. — In der Sulfophenylsäure ist mit der Schwefelsäure das Sulfobenzid $C_{12}H_5(SO_2)$ gepaart und dieser letztere Stoff wird *Paarling* genannt; in den übrigen oben angeführten Formeln läfst sich der Paarling leicht erkennen.

Zu den gepaarten Verbindungen zählte Gerhardt ferner die Aethersäuren: Methylschwefelsäure ist Schwefelsäure verbunden mit dem Paarling $C_2H_3(SO_2)O_2$, also $C_2H_3(SO_2)O_2 . SO_3 + HO$. — Die Aetherschwefelsäure ist $C_4H_5(SO_2)O_2 . SO_3 + HO$ u. s. w. — Aus dem Umstande, dafs in den Salzen der Sauerstoffsäuren mit dem Ammoniak, den Alkaloïden, dem Harnstoff u. s. w. immer 1 Aeq. Wasser ist, welches ohne Zerstörung der Verbindung nicht ausgetrieben werden kann, schliefst er, dafs nicht das Ammoniak und die Alkaloïde es sind, welche die Säure sättigen, sondern Wasser, das mit ihnen *gepaart* sein soll.

Die Amide und (neutralen) zusammengesetzten Aether rechnet er dagegen nicht zu den gepaarten Verbindungen, sondern betrachtet sie als Substitutionsproducte. Wirken z. B. Chlorbenzoyl und Ammoniak auf einander, so entsteht Salzsäure und die Reste $C_{14}H_5O_2$ und NH_2 bleiben in Verbindung : $C_{14}H_5(NH_2)O_2$.

Berzelius*) zog gleichzeitig aus theoretischen Speculationen den Schlufs, dafs, da 7 Atome Sauerstoff die gröfste Anzahl zu sein scheine, welche sich mit 1 Atom eines organischen Radicals verbinden kann, aber viele organische Verbindungen mit mehr als 7 Atomen Sauerstoff bekannt seien, eine eigenthümliche Verbindungsart bestehen müsse, die man z. B. in der Naphtalinschwefelsäure antrifft, wo das Naphtalin sich mit der Schwefelsäure verbunden hat und diese sich doch noch mit Basen zu Salzen vereinigt, ohne das Naphtalin wieder abzugeben. Wenn nun 1 Atom Säure mit ein oder mehreren Atomen eines sauerstoffhaltigen Körpers diese Art Verbindung eingeht, so erhält man *scheinbar* Säuren mit mehr als 7 Atomen Sauerstoff. — Offenbar bespricht Berzelius hier dieselben Verbindungen, welche Gerhardt gepaarte nennt, giebt ihnen aber noch keine besondere Benennung und läfst der Abhandlung Gerhardt's in seinem Jahresbericht **) wenig Gnade wiederfahren; aber schon im folgenden Jahre ***) nimmt er bei Besprechung der sogenannten Reiset'schen Platinbase den Gegenstand wieder auf und wendet auch die von Gerhardt vorgeschlagenen Namen „Paarungen und Paarlinge" an; in der Reiset'schen Base ist Platinoxydul - Ammoniak mit dem Ammoniak gepaart ($NH_3PtO . NH_3$), d. h. so vereinigt, dafs die basischen Ei-

*) Berzelius' Jahresbericht (1838) Bd. XIX, S. 350.

**) Ebendaselbst (1840) Bd. XX, S. 281.

***) „ (1841) Bd. XXI, S. 105.

genschaften des Ammoniaks dadurch nicht aufgehoben werden; in der Indigoschwefelsäure ist der Indigo als Paarling mit der Schwefelsäure verbunden u. s. w. Er definirt gepaarte Säuren als solche, die sich mit einem Körper so verbunden haben, dafs er beim Sättigen mit einer Basis nicht abgeschieden und die Sättigungscapacität der Säure auch nicht dadurch vermehrt oder vermindert wird. — Bei Vermehrung der Sättigungscapacität hat man mit einer Doppelsäure und bei Verminderung mit einem sauren Salze zu thun.

Später nahm Berzelius die gepaarten Verbindungen im Wesentlichen in demselben Sinne und glaubte in den meisten organischen Verbindungen solche Paarungen zu erblicken. Die immer zahlreicher entdeckten Substitutionsproducte, sogar Basen, in welche für Wasserstoff Chlor eingetreten war, ohne die basischen Eigenschaften dadurch aufzuheben, gefährdeten die electrochemischen Gesetze in hohem Grade; um letztere in Kraft zu erhalten wurden die Formeln der Verbindungen getheilt oder vervielfältigt, bis ein indifferenter Paarling herauszurechnen war, dem dann, ohne auf den Character der Verbindung Einflufs zu üben, je nach Bedürfnifs die electronegativen oder electropositiven Elemente zugetheilt werden konnten. — Bei dieser Umbildung der Formeln wurden die Entstehung, Metamorphosen und physikalischen Eigenschaften der Verbindung wenig zu Rathe gezogen, wenn nur den electrochemischen Forderungen Genüge geschah.

In welche Unsicherheiten die Chemie gerathen mufs, wenn man bei Aufstellung der Formeln nur *eine* Zersetzungserscheinung berücksichtigt, und welcher Spielraum der Phantasie gelassen wird, wenn aufserdem die Zersetzung, wie diese electrochemische, sich nur in wenigen Fällen durch das Experiment bestätigen läfst, ist vorherzusehen. Die von Berzelius in der letzten Ausgabe seines Lehrbuchs gege-

benen Formeln der gepaarten Verbindungen sind auch von seinen eifrigsten Anhängern bei weitem nicht alle angenommen.

Gerhardt verliefs dagegen bald den zuerst von ihm gegebenen und von Berzelius angenommenen Begriff der gepaarten Verbindungen. — Schon 1844 in seinem Précis de Chimie (T. I, p. 98) führt er als Hauptrepräsentanten der gepaarten Säuren die durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Holzgeist, Weingeist, Carbolsäure u. s. w. entstehenden Verbindungen an, die aber nicht die Elemente der Schwefelsäure und des organischen Stoffs enthalten, sondern die Summe dieser Elemente *vermindert* um 2 Atome Wasser. Er scheint auch jetzt zu den gepaarten Verbindungen vorzugsweise die Säuren zu zählen, welche aufser von der Schwefelsäure, noch von der Phosphorsäure, Arsensäure, Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff gebildet werden können. — Gemeinschaftlich mit Laurent veröffentlichte er 1848 *) eine Untersuchung der Anilide, die sie zu den gepaarten Verbindungen zählten, und sie rechneten jetzt zu denselben alle Verbindungen, „welche durch Vereinigung zweier Stoffe unter Austritt von Wasser entstehen und fähig sind, beide Stoffe wieder zu erzeugen, wenn dieselben von Neuem die Elemente des Wassers aufnehmen". In einem bald darauf erscheinenden Aufsatz Gerhardt's**), hervorgerufen von einer Kritik Strecker's***) über die oben erwähnte Abhandlung, hebt er besonders hervor, dafs bei gepaarten Verbindungen nicht unumgänglich nöthig sei, Beides, Bildung und Zerlegung, auf experimentalem Wege ausführen zu können, wenn nur entweder die Bildung oder die Zerlegung

---

*) Ann. de Chim. et de Phys. LXVIII, 43.

**) Gerhardt, Compt. rend. des trav. de Chim. 1849, p. 76.

***) Diese Annalen LXVIII, 47.

sich realisiren lasse. Ein Beispiel wird dieses deutlicher machen. Aus Benzoësäure entsteht die Nitrobenzoësäure :

$$C_{14}H_6O_4 + NHO_6 = C_{14}H_5(NO_4)O_4 + 2\ HO.$$

Diese Gleichung drückt die Bildung und Zersetzung der Nitrobenzoësäure, einer *gepaarten* Verbindung aus, obgleich nur die Bildung aus Benzoësäure und Salpetersäure, nicht die Zerlegung in beide Componenten bis jetzt möglich ist. Viele dieser gepaarten Verbindungen entstehen, ohne dafs gerade die Elemente des Wassers austreten, z. B. zusammengesetzte Aether und Amide durch Einwirkung gewisser Chlorüre auf Alkohole und Ammoniak; ferner sind auch Bildungsweisen bekannt, wo aufser der gepaarten Verbindung keine andere auftritt, z. B. die Camphoranilsäure aus Anilin und Camphorsäureanhydrid. Das Austreten von Wasser bei Entstehung einer gepaarten Verbindung ist nur die am häufigsten sich zeigende, aber nicht unbedingt nothwendige Erscheinung.

Wird aber der Begriff der gepaarten Verbindungen so weit gefafst, so leuchtet ein, dafs nicht eine besondere Gruppe von Körpern dazu gerechnet werden mufs, sondern fast alle organischen Verbindungen, die Amide und Aether, sowohl saure als neutrale, die Nitroverbindungen, die durch Einwirkung der Schwefelsäure entstehenden Verbindungen und noch viele andere. Zählt man zu ihnen die Nitroverbindungen, also Substitutionsproducte, warum nicht auch die Chlorsubstitutionsproducte? warum nicht die Chlorbenzoësäure eben so gut wie die Nitrobenzoësäure? Das Austreten von Wasser bei Bildung der gepaarten Verbindungen soll ja nicht als Kennzeichen angesehen werden, weil zu viele Reactionen bekannt sind, bei welchen sie entstehen, ohne gleichzeitige Bildung von Wasser; eben so wenig die Zerlegung dieser Verbindungen in ihre Componenten unter Aufnahme von Wasser; denn es ist gezeigt, dafs dieses bei den Nitroverbindungen z. B. nicht der Fall ist. Der Procefs

endlich, dem sie ihre Entstehung verdanken, ist derselbe, der sich fast überall bei Wirkung der Stoffe auf einander zeigt, es ist die wechselseitige Zersetzung.

Fassen wir die Gruppirung der Elemente in den organischen Verbindungen ins Auge, — die aber immer hypothetisch für uns bleibt, da wir nur mittelbar aus der Bildung und Zersetzung der Körper darauf schliefsen können —, so läfst sich nicht läugnen, dafs sie hiernach in zwei Abtheilungen gebracht werden können. Wir müssen dann die Salze und Aether von den übrigen Verbindungen trennen, und zwar findet hier der Unterschied statt, dafs bei Bildung der Salze und Aether das Radical der Säure unberührt bleibt und das Metall oder Alkoholradical nur den Wasserstoff aufserhalb des Radicals vertritt, dafs in den Nitroverbindungen, Sulfoverbindungen u. s. w. dagegen das Radical selbst eine Veränderung erleidet. Letztere Verbindungen könnte man alsdann als *gepaarte* von den Aethern und Salzen unterscheiden.

Ein Bedenken wirft sich hier auf: Sind die sauren Aether wirklich gleich constituirt mit den sauren Salzen, also der saure Aether der Oxalsäure entsprechend dem sauren oxalsauren Kali:

$\left.\begin{matrix} C_4O_4 \\ (C_4H_5)H \end{matrix}\right\} O_4$ und $\left.\begin{matrix} C_4O_4 \\ KH \end{matrix}\right\} O_4$; oder ist der saure Aether nicht vielmehr $\left.\begin{matrix} C_4(C_4H_5)O_6 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ zu schreiben, d. h. ist er nicht eine einbasische Säure mit dem Radical $C_4(C_4H_5)O_6$?

Die Formel zeigt auf den ersten Blick, dafs sichere Entscheidung durch Bestimmung des spec. Volums gewonnen werden kann, da bei der ersten Annahme 4 Atome, bei der zweiten 2 Atome Sauerstoff aufserhalb des Radicals auftreten. Dann kann aber auch eine chemische Untersuchung Aufschlufs geben und würde zu Gunsten der letzteren Ansicht sprechen, wenn das Radical $C_4(C_4H_5)O_6$ an die Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff in die Typen eingeführt werden könnte.

Nur in dem oben angedeuteten Sinne ist eine Trennung der gepaarten Verbindungen von den Aethern und Salzen gerechtfertigt. Legt man den hervorgehobenen Unterschieden nicht so grofse Wichtigkeit bei, um hinreichend Grund zu dieser Trennung zu geben, so ist es schwer, überhaupt Gründe für dieselbe zu finden.

Die Verhandlungen über die gepaarten Verbindungen sind nicht nutzlos für die Wissenschaft geblieben. Wir heben besonders das Gesetz der Sättigungscapacität hervor, welche für eine Verbindung aus der bekannten Sättigungscapacität der Componenten berechnet werden kann, das aber in seiner früheren Form $B = (b + b') - 1$, wo B die Sättigungscapacität der entstehenden Verbindung, b und b' die Sättigungscapacität der beiden Componenten ausdrückte, noch der Beschränkung bedurfte, bei den Verbindungen, wo mehr als zwei Componenten eintreten, mehrere auf einander folgende Paarungen annehmen zu müssen. — Die Pikrinsäure würde z. B. nach obiger Formel dreibasisch sein, denn für die 3 Aeq. Salpetersäure ist $b = 3$, woraus also folgt, dafs $B = 3 + 1 - 1 = 3$ ist.

Nimmt man aber an, dafs aus Salpetersäure und Carbolsäure erst Nitrocarbolsäure, aus dieser und Salpetersäure Binitrocarbolsäure und aus dieser und Salpetersäure endlich Trinitrocarbolsäure oder Pikrinsäure entsteht, so liefert die Rechnung nach obiger Formel ein richtiges Resultat :

$B = 1 + 1 - 1 = 1^a$ (Basicität der Nitrocarbolsäure)

$B = 1 + 1^a - 1 = 1^b$ (Basicität der Binitrocarbolsäure)

$B = 1 + 1^b - 1 = 1$ (Basicität der Pikrinsäure).

Die von Gerhardt dagegen im letzten Bande seines Lehrbuchs der organischen Chemie gegebene und von Piria gefundene Formel scheint sich ohne Weiteres auf alle Verbindungen anwenden zu lassen :

$$B = b + b' - (n - 1);$$

d. h. die Basicität B einer Verbindung ist gleich der Summe der Basicität der Componenten b + b', vermindert um die Summe n der Componenten weniger 1. — Die Basicität der Pikrinsäure ist hiernach :

$$B = 3 + 1 - (4 - 1) = 1.$$

Sie gilt nicht nur für die Amide, Anilide, zusammengesetzten Aether, Nitroverbindungen und die von der Schwefelsäure gebildeten Verbindungen, sondern auch für die Chlor- und Bromsubstitutionsproducte, die Salze, kurz für alle Verbindungen, in welchen man zwei oder mehrere Componenten von bekannter Basicität unterscheiden kann. Sie läfst sich auch in der Umkehrung anwenden und aus der Sättigungscapacität einer Säure z. B. auf ihre Componenten schliefsen, wobei natürlich auch die übrigen Reactionen berücksichtigt werden müssen. Dehnt man diesen Versuch auf viele der natürlich vorkommenden Säuren aus, so ergeben sich äufserst interessante Beziehungen zwischen verschiedenen Reihen derselben.

Noch eine besondere Gruppe der gepaarten Verbindungen wollen wir besprechen, die sogenannten Sulfosäuren, die durch Einwirkung der Schwefelsäure oder ihres Anhydrids auf organische Säuren, Alkohole, Kohlenwasserstoffe u. s. w. entstehen. Sie haben schon früh die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen, zuerst als Beispiele für gepaarte Verbindungen gedient und sind auf die verschiedenartigste Weise gedeutet worden. Nach den neuesten Untersuchungen von Gerhardt, Chancel und Chiozza über die Sulfophenylsäure, so wie von Hofmann und Buckton über mehrere Sulfo- und Disulfosäuren, und endlich nach den Abhandlungen Gerhardt's über diese Verbindungen, sollte man es für überflüssig halten, denselben Gegenstand noch einmal einer Besprechung zu unterwerfen; wenn man aber nichts destoweniger diese Säuren noch heute als gepaarte Verbin-

dungen der Schwefelsäure, Unterschwefelsäure, schwefligen Säure u. s. w. aufgeführt findet, so wird das Unternehmen dadurch entschuldigt sein.

Beachtet man zuerst die Bildungen der Sulfosäuren, so findet man, dafs sie immer nach folgenden Gleichungen vor sich gehen :

Organische Verbindung + $S_2H_2O_8$ — 2 HO = Sulfosäure
„ „ + $2 S_2H_2O_8$ — 4 HO = Disulfosäure
„ „ + S_2O_6 = Sulfosäure.

Für jedes Aequivalent Schwefelsäure werden also 2 Aeq. Wasser abgeschieden, oder wendet man Schwefelsäure weniger 2 Aeq. Wasser an, d. i. Schwefelsäureanhydrid, so vereinigen sich beide Körper direct.

Sollten nun nicht bei so vollkommen gleichen Processen auch gleich constituirte Producte entstehen, also die Wirkung der Schwefelsäure in allen Fällen, wo Sulfosäuren entstehen, dieselbe sein? Gewifs wird jeder Unpartheiische diese Frage von vornherein bejahen und die Untersuchung der Producte hat dafür auch den Beweis geliefert; es entstehen nämlich immer Säuren, die für Wasserstoff das Radical der Schwefelsäure enthalten. Wir haben also mit einer Wirkung der Schwefelsäure zu thun, die mit der der Salpetersäure bei Bildung der Nitroverbindungen, mit der des Chlors bei Bildung der Chlorsubstitutionsproducte u. s. w. zusammenfällt. Auf einen speciellen Fall angewandt wird dieses noch klarer werden :

Sulfobenzoësäure, $C_{14}H_6S_2O_{10}$, entsteht aus Benzoësäure und Schwefelsäureanhydrid, $C_{14}H_6O_4 + S_2O_6 = C_{14}H_6S_2O_{10}$, sie ist eine zweibasische Säure, deren rationelle Formel $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4(S_2O_4)O_2 \\ H_2\end{matrix}\right\}O_4$ zu schreiben ist und deren zweibasisches Radical $C_{14}H_4(S_2O_4)O_2$ sich für 2 Aequivalente Wasserstoff in den Typen placiren läfst.

Wie nach der alten und neuen Ansicht die Sulfosäuren betrachtet werden, zeigt die folgende Tabelle :

Alte Ansicht		Neue Ansicht
$C_4H_2(SO_2)O_3+SO_3+2HO$	Sulfoessigsäure	$\left.\begin{matrix}C_4H_2(S_2O_4)O_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4$
$C_{14}H_4O_3 + S_2O_5 + 2\,HO$	Sulfobenzoësäure	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_4(S_2O_4)O_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4$
$C_{12}H_6 + 2\,SO_3$	Sulfophenylsäure	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5(S_2O_4)\\ H\end{matrix}\right\}O_2$
$(C_{12}H_5O+SO_3)+SO_3HO$	Sulfocarbolsäure	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5(S_2O_4)O_2\\ H\end{matrix}\right\}O_2$
$C_4H_5O_2,\ S_2O_5 + HO$	Isäthionsäure	$\left.\begin{matrix}C_4H_5(S_2O_4)O_2\\ H\end{matrix}\right\}O_2$

Es sind hier nicht alle, nur einige der wichtigsten Glieder der Sulfosäuren angeführt. Während also nach der von uns angenommenen Ansicht in allen diesen Säuren S_2O_4 in das Radical eingetreten ist, ist nach der alten Ansicht bald SO_2 in das Radical getreten und das neue Radical hat sich mit SO_3 verbunden, bald ist eine gepaarte Unterschwefelsäure entstanden, bald eine Verbindung mit $2\,SO_3$, oder auch mit SO_3 und mit Schwefelsäurehydrat, ja man findet sogar ausgesprochen, dafs in einer solchen Sulfosäure Trithionsäure enthalten sein könnte.

Ist die neue Ansicht nicht allein die einfachste, sondern auch die richtige, so mufs der Beweis geliefert werden, dafs in den Sulfosäuren wirklich das angenommene Radical enthalten ist, in der Sulfobenzoësäure mithin $C_{14}H_4(S_2O_4)O_2$, das sich in alle für die zweibasischen Säuren characteristischen Verbindungen einführen lassen mufs.

Wir haben dieses durch die folgenden Versuche bewiesen, zu deren Beschreibung wir sogleich übergehen, indem wir die Untersuchung Mitscherlich's über Darstellung der Sulfobenzoësäure und einiger Salze als bekannt voraussetzen.

Sulfobenzoylchlorür $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4S_2O_6\\ Cl_2\end{matrix}\right\}$. Die etwas über 100°

vollkommen getrocknete und zerriebene Sulfobenzoësäure wurde in einer tubulirten Retorte mit 2 Theilen Phosphorchlorid vermischt, also von letzterem etwas mehr als 2 Aequivalente auf 1 Aequivalent der Säure angewandt. In der Kälte findet keine Einwirkung statt, wenn die Säure vollkommen trocken war; bei gelindem Erwärmen tritt die Reaction, aber nicht mit grofser Heftigkeit, ein. Es wurde zuerst im Wasserbade, dann mit eingesenktem Thermometer zur Entfernung des Phosphoroxychlorids auf 170° erhitzt und der Rückstand in der Retorte mit oft erneuertem Wasser gewaschen, welches den Rest des Oxychlorids fortnimmt, auf das Sulfobenzoylchlorür aber höchst unbedeutende Zersetzung ausübt. Das anhängende Wasser wird mit Stückchen Fliefspapier möglichst abgenommen und zuletzt durch Stehenlassen über Schwefelsäure vollständig entfernt.

Verfährt man genau wie angegeben, so erhält man das Sulfobenzoylchlorür als gelbbraun gefärbtes, dickflüssiges Oel. Auch bei Anwendung von Materialien, die mit der gröfsten Sorgfalt dargestellt waren und Vermeidung einer 100° übersteigenden Temperatur haben wir es nicht farblos bekommen, wie es doch ohne Zweifel im Zustande vollkommener Reinheit sein wird. Es besitzt einen schwachen, aber unangenehmen Geruch, ist schwerer als Wasser und wird von demselben, wenn auch langsam, doch mit der Zeit zersetzt. Diese allmälige Zersetzung giebt sich deutlich kund, wenn das feuchte Chlorür über Schwefelsäure getrocknet wird, beim Abheben der Glocke sieht man dann dichte Salzsäuredämpfe aufsteigen. Erhitzt man aber das Chlorür mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, so verschwindet es in einigen Stunden und bildet mit dem Wasser Sulfobenzoësäure und Salzsäure. — In Weingeist löst es sich unter starker Wärmeentwickelung und Zersetzung, wobei *Sulfobenzoëäther* gebildet wird. In wasserfreiem Aether scheint es

unzersetzt löslich zu sein. — Das Sulfobenzoylchlorür ist nicht destillirbar; weit über 300° tritt heftiges Sieden ein und ein gelbliches Oel, *Chlorbenzoylchlorür*, geht über; der Retorteninhalt schäumt stark auf und hinterläfst einen bedeutenden kohligen Rückstand.

Die feuerbeständigen Alkalien zersetzen das Sulfobenzoylchlorür in Chloralkalien und sulfobenzoësaure Salze. — Gasförmiges Ammoniak wirkt kaum ein; auch beim Zusammenreiben mit trockenem kohlensaurem Ammoniak findet nur geringe Zersetzung statt. In concentrirtem wässerigem Ammoniak löst es sich aber unter starker Wärmeentwickelung, wobei Salmiak und *Sulfobenzamid* entstehen. Mit Ammoniak gesättigter Weingeist löst es ebenfalls unter starker Wärmeentwickelung und beim Verdunsten bleiben grofse Krystalle von *äthylsulfobenzoësaurem Ammoniak*. Leitet man durch die ätherische Lösung des Chlorürs Ammoniakgas, so entstehen verschiedene Producte, worunter Sulfobenzamid. — Anilin erwärmt sich mit dem Sulfobenzoylchlorür und *Sulfobenzanilid* und salzsaures Anilin werden gebildet.

Die Entstehungsweise dieses ölartigen Liquidums läfst keinen Zweifel, dafs es Sulfobenzoylchlorür ist. Auch alle Zersetzungen lassen sich nur nach dieser Annahme erklären. Dennoch unterwarfen wir es einer Analyse, obgleich ein flüssiger, nicht unverändert destillirbarer Körper, der auch vom Wasser, der einzigen zur Reinigung anwendbaren Flüssigkeit, zersetzt wird, wenig Aussicht auf Zahlen bietet, die mit der Rechnung übereinstimmen. Es wurde dazu das am wenigsten gefärbte Chlorür benutzt, das so rasch als möglich vom Wasser befreit war und daher nur wenig Sulfobenzoësäure eingemengt enthalten konnte.

0,491 Grm. lieferten 0,566 Grm. Chlorsilber

0,465 „ „ 0,461 „ schwefelsauren Baryt

0,344 „ „ 0,4715 „ CO_2 und 0,0765 Grm. HO.

	berechnet	gefunden
C_{14}	35,1	37,3
H_4	1,6	2,4
S_2	13,4	13,7
Cl_2	29,7	28,2
O_6	20,2	—
	100,0.	

Zwischen den gefundenen und berechneten Zahlen ist eine ziemliche Differenz bemerkbar; da aber keine Hoffnung war, durch Wiederholung der Analysen gröfsere Uebereinstimmung zu erzielen, so zerlegten wir, um wenigstens eine gut passende Zahl angeben zu können, einen Theil des Chlorürs mit Wasser bei 100°, und stellten aus der entstandenen Sulfobenzoësäure das characteristische saure Barytsalz dar. Von diesem bei 200° getrockneten Salze lieferten 0,958 Grm. 0,4135 Grm. schwefelsauren Baryt.

	berechnet	gefunden
Baryum	25,2	25,3 pC.

Sulfobenzoëäther $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4S_2O_6\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4$. — Absoluter Weingeist erwärmt sich stark mit dem Sulfobenzoylchlorür; es entweichen Salzsäure und Chloräthyl und beim Verdunsten im Wasserbade bleibt ein brauner, schwach ätherisch riechender, syrupartiger Rückstand; dieser ist der Aether der Sulfobenzoësäure. In Wasser ist er in jedem Verhältnifs löslich und läfst sich defshalb nicht wie die meisten übrigen Aether durch Waschen mit Wasser reinigen; erhitzt man die wässerige Lösung, so tritt Zersetzung in Sulfobenzoësäure und Weingeist ein. Auch hier wurde die Sulfobenzoësäure wieder durch Darstellung des sauren Barytsalzes nachgewiesen. Der Sulfobenzoëäther ist nicht destillirbar; in einer Retorte erhitzt, scheidet er sehr viel Kohle ab, bläht sich bedeutend auf und liefert ein übelriechendes Destillat in sehr geringer Menge.

Mit gasförmigem oder wässerigem Ammoniak behandelt liefert er äthylsulfobenzoësaures Ammoniak.

Die Analyse wurde unterlassen, da kein gutes Resultat zu erwarten war.

Sulfobenzamid $N_2 \left\{ \begin{matrix} C_{14}H_4S_2O_6 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix} \right.$ und $N_2 \left\{ \begin{matrix} C_{14}H_4S_2O_6 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix} \right.$, 2 aq.

Man erhält es sehr leicht aus dem Chlorür mit concentrirtem wässerigem Ammoniak; man fügt es in kleinen Portionen zum Chlorür, bis keine Erhitzung mehr wahrzunehmen ist, läfst erkalten, wascht den Niederschlag zur Entfernung des Salmiaks mit wenig kaltem Wasser und reinigt das zurückbleibende Amid durch Krystallisation aus heifsem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle. Es ist rathsam, zu dieser Operation das Amid erst zu trocknen und absoluten Weingeist zu nehmen, weil dann nur Krystalle der wasserfreien Verbindung erhalten werden, während bei Anwendung des wasserhaltigen Weingeistes gewöhnlich ein Gemenge des wasserfreien Amids und des mit 2 Atomen Krystallwasser herauskrystallisirt.

Das wasserfreie Sulfobenzamid bildet kleine glasglänzende Krystalle, das wasserhaltige schiefst in kleinen Nadeln an; es ist leicht in heifsem Weingeist und heifsem Wasser löslich, wenig in kaltem Weingeist und fast unlöslich in kaltem Wasser. Das wasserhaltige Sulfobenzamid verliert bei 100°, aber nicht über Schwefelsäure, sein Krystallwasser; bei 170° tritt Schmelzung ein; beim Erkalten bleibt die geschmolzene Masse lange weich und erstarrt zuletzt zu einer glasigen, gesprungenen Masse; bei 230° tritt noch keine Zersetzung ein, die erst zwischen 270 und 290° in geringem Grade wahrnehmbar ist; erhält man lange bei dieser Temperatur, so bildet sich doch kein Sulfobenzimid; die einzige wohl characterisirte Verbindung, die wir aus dem Rückstande abscheiden konnten, war wieder Sulfobenzamid.

Sulfobenzamid mit Krystallwasser $C_{14}H_8N_2S_2O_6 + 2$ aq. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure verloren

1. 0,822 Grm. Substanz . . . bei 110° 0,065 Grm. aq.
2. 0,425 „ „ . . . „ „ 0,038 „ „
3. 1,028 „ „ . . . „ „ 0,090 „ „
4. 0,240 „ „ . . . „ „ 0,020 „ „
5. 0,436 „ „ . . . „ „ 0,0385 „ „
6. 0,24 „ „ lieferten 0,333 Grm. CO_2 u. 0,1105 Grm. HO
7. 0,401 „ „ „ 0,05045 „ Stickstoff.

	berechnet	gefunden 1	2	3	4	5
Krystallwasser	8,2	7,8	8,9	8,9	8,3	8,8

	berechnet	gefunden
C_{14}	38,5	37,8
H_{10}	4,6	5,1
N_2	12,8	12,5
S_2	14,7	—
O_8	29,4	—
	100,00.	

Wasserfreies Sulfobenzamid $C_{14}H_8N_2S_2O_6$.

1. 0,2715 Grm. lieferten 0,4205 Grm. CO_2 u. 0,114 Grm. HO
2. 0,300 „ „ 0,4625 „ „ „ 0,1235 „ „
3. 0,4375 „ „ 0,6855 „ „ „ 0,183 „ „
4. 0,4004 „ „ 0,6265 „ „ „ 0,1635 „ „
5. 0,443 „ „ 0,536 „ schwefelsauren Baryt
6. 0,2925 „ „ 0,340 „ „ „
7. 0,284 „ „ 0,04038 Grm. Stickstoff.

	berechnet	gefunden 1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
C_{14}	42,0	42,2	42,0	42,5	42,6	—	—	—
H_8	4,0	4,6	4,5	4,5	4,5	—	—	—
N_2	14,0	—	—	—	—	—	—	14,2
S_2	16,0	—	—	—	—	16,6	16,0	—
O_6	24,0	—	—	—	—	—	—	—
	100,0.							

Aethylsulfobenzoësaures Ammoniak $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4S_2O_6\\(C_4H_5)NH_4\end{matrix}\right\}O_4$. — Man kann es direct aus dem Chlorür durch Lösen desselben in weingeistigem Ammoniak erhalten, oder man stellt erst den Aether dar, löst ihn in Weingeist und leitet Ammoniak hindurch : Beim Verdunsten der Lösung erhält man bis auf den letzten Tropfen Krystalle, die namentlich bei Winterkälte aus Wasser sehr grofs und ausgebildet anschiefsen. Wir haben vierseitige Tafeln von etwa 1 Zoll Länge und 3/4 Zoll Breite erhalten, die vollkommen wasserhell waren und einen ausgezeichneten Blätterdurchgang parallel der kürzeren Seite der Grundfläche besafsen. — Das äthylsulfobenzoësaure Ammoniak ist leicht löslich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether, reagirt nicht auf Lackmus und entwickelt mit Kalilauge schon in der Kälte Ammoniak. Mit wässerigem Kali einige Stunden im verschlossenen Rohr auf 100° erhitzt wird es zerlegt in Sulfobenzoësäure, Weingeist und Ammoniak; unterwirft man den Inhalt des Rohrs der Destillation, rectificirt das Uebergegangene über etwas Schwefelsäure und trocknet es mit Chlorcalcium, so geht bei der Destillation Weingeist über, der am Geruch, Geschmack und der Brennbarkeit erkannt wurde. Die Krystalle schmelzen bei ungefähr 185° zu einer durchsichtigen, dickflüssigen Masse, die erst unter 150° wieder zu einem Glase erstarrt; erhitzt man auf 250° oder etwas darüber, so findet starkes Aufschäumen ohne Schwärzung statt und der nach dem Aufhören des Schäumens bleibende Rückstand erstarrt krystallinisch, löst sich leicht in Wasser und Weingeist und krystallisirt daraus in kleinen, warzig vereinigten Krystallen, die noch in der Kälte mit Kali Ammoniak entwickeln; erhitzt man über 300°; so verflüchtigen sich Wasser, Benzonitril, Benzoësäure und schweflige Säure und stark aufgeblähte Kohle bleibt zurück.

1. 0,44 Grm. lieferten 0,696 Grm. CO_2 u. 0,223 Grm. HO
2. 0,26 „ „ 0,4165 „ „ „ 0,1405 „ „
3. 0,404 „ „ 0,656 „ „ „ 0,207 „ „
4. 0,2945 „ „ 0,4775 „ „ „ 0,148 „ „
5. 0,2475 „ „ 0,01465 „ Stickstoff
6. 0,2095 „ „ 0,01256 „ „
7. 1,878 Grm. mit Platinchlorid gefällt gaben 0,741 Grm. Platin
8. 0,3385 Grm. lieferten 0,3405 Grm. schwefelsauren Baryt.

		gefunden							
	berechnet	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
C_{18}	43,7	43,1	43,7	44,2	44,2	—	—	—	—
H_{13}	5,2	5,6	6,0	5,6	5,6	—	—	—	—
N	5,6	—	—	—	—	5,9	6,0	5,6	—
S_2	13,0	—	—	—	—	—	—	—	13,7
O_{10}	32,5	—	—	—	—	—	—	—	—
	100,0.								

Aethylsulfobenzoësäure $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4S_2O_6\\(C_4H_5)H\end{matrix}\right\} O_4$. Aus dem Ammoniaksalz wurde mit Platinchlorid das Ammoniak gefällt, das überschüssig zugesetzte Platin mit Schwefelwasserstoff entfernt und das Filtrat im Wasserbade verdunstet; es blieb ein gelblich gefärbter Syrup, der nach mehrtägigem Stehen keine Spur von Krystallisation zeigte. Dieser Syrup war Aethylsulfobenzoësäure, denn seine Lösung mit kohlensaurem Baryt neutralisirt lieferte Krystalle von äthylsulfobenzoësaurem Baryt. Wir glauben jedoch, dafs die Aethylsulfobenzoësäure krystallisirbar ist, nur ist sie wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit schwierig in dieser Form zu erhalten; so wurde aus dem Barytsalz der Baryt mit der genau hinreichenden Menge Schwefelsäure gefällt und das Filtrat im Wasserbade eingedampft; es blieb wieder ein Syrup, der aber beim Erkalten krystallinisch erstarrte und nach der Sättigung mit kohlensaurem Baryt ein Gemenge von sulfobenzoësaurem und äthylsulfobenzoësaurem Baryt lieferte.

Die Salze der Aethylsulfobenzoësäure sind leicht löslich, das Ammoniaksalz giebt mit keiner Metallsalzlösung einen Niederschlag. Erwärmt man das Ammoniaksalz mit Kalkmilch oder Barytwasser, so tritt Zerlegung in Weingeist und Sulfobenzoësäure ein. Am leichtesten erhält man die Salze der Aethylsulfobenzoësäure, wenn man mit Platinchlorid das Ammoniak aus dem Ammoniaksalz fällt, das Filtrat vom Platin mit Schwefelwasserstoff befreit und nun mit einer Base neutralisirt; oder man vermischt die wässerige Lösung des Ammoniaksalzes mit kohlensaurem Kali oder Natron, läfst in sehr gelinder Wärme oder über Schwefelsäure verdunsten und kocht den trockenen Rückstand mit absolutem Weingeist aus, der beim Abdampfen Krystalle der äthylsulfobenzoësauren Alkalien liefert.

Aethylsulfobenzoësaures Natron $C_{18}H_9NaS_2O_{10}$. — Milchweifse, warzenförmig vereinigte Nadeln, leicht löslich in Wasser und Weingeist.

1. 0,587 Grm. bei 100° getrocknet lieferten 0,173 Grm. schwefelsaures Natron.
2. 0,494 Grm. bei 100° getrocknet lieferten 0,7275 Grm. Kohlensäure und 0,1575 Grm. Wasser.

	berechnet	gefunden
C_{18}	42,9	42,9
H_9	3,5	3,7
Na	9,1	9,5
S_2	12,7	—
O_{10}	31,8	—
	100,0.	

Das Salz scheint 2 Aequivalent Krystallwasser zu enthalten, wovon ein Theil schon beim Trocknen über Schwefelsäure entweicht; zwei verschiedene Krystallisationen, die mehrere Tage über Schwefelsäure gestanden hatten, verloren bei 100° 5,3 und 5,7 pC. Wasser, während die für 2 Aequivalente Wasser berechnete Menge 6,6 pC. ist.

Aethylsulfobenzoësaurer Baryt $C_{18}H_9BaS_2O_{10}$. — Er krystallisirt nach längerer Zeit aus der sehr concentrirten wässerigen Lösung in kleinen durchsichtigen, deutlich ausgebildeten rhombischen Tafeln, die beim Stehen über Schwefelsäure Krystallwasser verlieren und zerfallen.

0,6275 Grm. bei 110° getrocknet lieferten 0,2435 Grm. schwefelsauren Baryt.

	berechnet	gefunden
Baryum	22,8	22,7 pC.

Aethylsulfobenzoësaures Silberoxyd. — Das Barytsalz wurde mit der nöthigen Menge schwefelsauren Silberoxyds zersetzt und das Filtrat in gelinder Wärme concentrirt; es setzten sich wasserhelle, concentrisch vereinigte kleine Nadeln ab.

Sulfobenzanilid $N_2\left\{\begin{matrix}C_{14}H_4S_2O_6\\(C_{12}H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right.$. — Anilin wird mit Sulfobenzoylchlorür vermischt. Das feste Product wird mit kaltem Wasser gewaschen und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle in kleinen weifsen Krystallen erhalten, die sich jedoch immer beim Trocknen etwas braun färben; sie schmelzen beim Erhitzen, lösen sich leicht in heifsem Weingeist und Aether, schwer in heifsem Wasser, werden von Kalilauge in der Kälte nicht verändert, in der Hitze unter Abscheidung von Anilin zersetzt. — Die Analysen lieferten nicht sehr genaue Resultate, was der Zersetzung der Krystalle beim Trocknen zuzuschreiben ist.

1. 0,2445 Grm. lieferten 0,5885 Grm. CO_2 u. 0,117 Grm. HO
2. 0,2700 „ „ 0,649 „ „ „ 0,1215 „ „
3. 0,2975 „ „ 0,1805 „ schwefelsauren Baryt.

	berechnet	gefunden 1.	2.	3.
C_{38}	64,8	65,6	65,5	—
H_{16}	4,6	5,3	5,0	—
N_2	8,0	—	—	—
S_2	9,1	—	—	8,4
O_6	13,8	—	—	—
	100,0.			

Die Gründe, welche für das Vorhandensein des Radicals $C_4H_3O_2$ in der Essigsäure, des Radicals C_4H_5 im Weingeist sprechen, beanspruchen wir nach der vorstehenden Untersuchung für die Annahme des Radicals $C_{14}H_4S_2O_6$ in der Sulfobenzoësäure; ebensowenig wie jene Radicale kann man dieses isoliren, man kann es aber an die Stelle des Wasserstoffs in die Typen einführen. Es hiefse den Thatsachen geradezu widersprechen, wenn man die Sulfobenzoësäure noch fernerhin als gepaarte Schwefelsäure, Unterschwefelsäure, schweflige Säure u. s. w. aufführen wollte.

---

7) Ueber die Chlorbenzoësäure;

von *Denselben.*

In der vorhergehenden Abhandlung führten wir das Auftreten des Chlorbenzoylchlorürs bei der Destillation des Sulfobenzoylchlorürs an; die Zersetzung scheint einfach und nach folgender Gleichung vor sich zu gehen:

$$\underset{\text{Sulfobenzoylchlorür}}{C_{14}H_4S_2Cl_2O_6} = \underset{\text{Chlorbenzoylchlorür}}{C_{14}H_4Cl_2O_2} + S_2O_4;$$

in der Wirklichkeit findet aber Abscheidung einer bedeutenden Menge Kohle statt, die vielleicht als secundäres Product zu betrachten ist, da die Reaction erst weit über 300° vor sich geht. Wie dem auch sein mag, das Destillat besteht im Wesentlichen aus Chlorbenzoylchlorür und verwandelt sich beim Kochen mit Wasser in Salzsäure und *Chlorbenzoësäure* $C_{14}H_5ClO_4$. Am leichtesten wird sie aus dem Chlorür durch Kochen mit Kali und Fällen der kalischen Lösung mit Salzsäure dargestellt. — Aus der heifsen wässerigen Lösung setzt sie sich in kleinen gelben Nadeln ab, die durch Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle nicht entfärbt werden können; man erhält sie vollkommen weifs, wenn sie

erst an eine Base gebunden und aus der Lösung des Salzes mit einer Säure abgeschieden wird. In kaltem Wasser ist sie schwer, leicht in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether löslich; aus der Lösung in Weingeist krystallisirt sie in kleinen, concentrisch vereinigten Prismen; nie gleichen die Krystalle der Salicylsäure. Sie schmilzt bei ungefähr 140°, sublimirt aber schon früher in kleinen Nadeln.

1. 0,267 Grm. lieferten 0,518 Grm. CO_2 und 0,081 Grm. HO.

	gefunden	berechnet
C_{14}	53,5	52,9
H_5	3,2	3,3
Cl	22,9	—
O_4	20,4	—
	100,0.	

Die Lösung der Chlorbenzoësäure in Ammoniak verliert beim Verdunsten im Wasserbade viel Ammoniak, so dafs der Rückstand fast reine Chlorbenzoësäure ist.

Das *Kali-* und *Natronsalz* konnten nicht in Krystallen erhalten werden, sie hinterblieben beim Verdampfen ihrer Lösungen als gummiartige Massen.

Chlorbenzoësaurer Baryt $C_{14}H_4BaClO_4 + 3$ aq. Kleine, in Wasser leicht lösliche, nadelförmige Krystalle, die bei 100° das Krystallwasser verlieren.

1. 0,122 Grm. verloren bei 100° 0,0125 Grm. Wasser.
2. 0,439 Grm. bei 100° getrocknet lieferten 0,227 Grm. schwefelsauren Baryt.
3. 0,097 Grm. bei 100° getrocknet lieferten 0,050 Grm. schwefelsauren Baryt.

	berechnet	gefunden 1.	gefunden 2.	gefunden 3.
Wasser	10,8	10,2	—	—
Baryum	30,4	—	30,3	30,2

Chlorbenzoësaurer Kalk $C_{14}H_4CaClO_4 + 3$ aq. — Leicht lösliche, kleine schuppige Krystalle; bei 100° verlieren sie ihr Krystallwasser.

1. 0,362 Grm. verloren bei 100° 0,048 Grm. Wasser;
2. 0,145 Grm. bei 100° getrocknet lieferten 0,057 Grm. schwefelsauren Kalk.

	berechnet	gefunden
Wasser	13,3	13,2
Calcium	11,3	11,5

Das *Bleisalz* ist ein weifser Niederschlag, der nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 110° nicht mehr an Gewicht verliert, dabei aber theilweise schmilzt und gelb wird.

Das *Kupfersalz* ist ein grüner Niederschlag.

Chlorbenzoësaures Silberoxyd $C_{14}H_4AgClO_4$. — Weifser, aus mikroscopischen Nadeln bestehender Niederschlag. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure lieferten 0,2265 Grm. 0,093 Grm. Silber.

	berechnet	gefunden
Silber	40,9	41,2

Nitrochlorbenzoësäure $C_{14}H_4(NO_4)ClO_4$. — Die Chlorbenzoësäure löst sich langsam in rauchender Salpetersäure; vermischt man die Lösung nach einigen Stunden mit Wasser, so entsteht sogleich kein Niederschlag, aber während mehrerer Tage setzen sich wasserhelle Tafeln der Nitrochlorbenzoësäure ab. — In Weingeist und Aether sind sie leicht löslich und krystallisiren beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung in Prismen; in Wasser schmelzen sie beim Erwärmen, lösen sich dann in der Siedhitze, ohne sich aber beim Erkalten wieder abzuscheiden. Die trockene Säure schmilzt erst bei 118°.

Nitrochlorbenzoësaurer Baryt $C_{14}H_3Ba(NO_4)ClO_4 + 2$ aq. — Leicht lösliche, warzige Krystalle, die bis 100° das Krystallwasser verlieren.

1. 0,2395 Grm. verloren bei 100° 0,0155 Grm. Wasser.
2. 0,223 Grm. bei 100° getrocknet lieferten 0,0975 Grm. schwefelsauren Baryt.

	berechnet	gefunden
Wasser	6,3	6,4
Baryum	25,4	25,6

Nitrochlorbenzoësaures Silberoxyd $C_{14}H_{3}Ag(NO_{4})ClO_{4}$ + aq. (?). — Aus der concentrirten Lösung der Säure fällt Silbersalpeter kleine, glänzende Blättchen, die sich beim Kochen der Flüssigkeit nicht schwärzen und in Wasser ziemlich löslich sind.

0,212 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,095 Grm. Chlorsilber.

Silber, berechnet nach der Formel $C_{14}H_{3}Ag(NO_{4})ClO_{4}$ + aq. = 34,0 pC.; gefunden 33,8 pC.

Chlorbenzoësäureäther $C_{14}H_{4}Cl(C_{4}H_{5})O_{4}$. — Er wird durch Erhitzen des Chlorürs mit Weingeist oder der Säure mit Weingeist und Schwefelsäure dargestellt; man fällt und wascht ihn mit Wasser, trocknet über Chlorcalcium und rectificirt. — Wie Benzoësäureäther riechendes und bei etwa 245° siedendes Liquidum.

0,2863 Grm. lieferten 0,226 Grm. Chlorsilber.

	gefunden	berechnet
Chlor	19,0	19,1

In einer Mischung von 2 Theilen englischer Schwefelsäure und 1 Theil concentrirter Salpetersäure löst er sich; verdünnt man nach 24 Stunden mit Wasser, so wird ein Oel abgeschieden, das sich nach einiger Zeit in Krystalle verwandelt. Diese sind ohne Zweifel *Nitrochlorbenzoësäureäther* und können aus weingeistiger Lösung grofs und wasserhell erhalten werden.

Chlorbenzoylchlorür $\left.\begin{matrix}C_{14}H_{4}ClO_{2}\\Cl\end{matrix}\right\}$. Wie schon oben erwähnt tritt diese Verbindung als Zersetzungsproduct des Sulfobenzoylchlorürs auf. Am vortheilhaftesten erhitzt man 1 Aequivalent Sulfobenzoësäure und 2 Aequivalent Phosphorchlorid in einer Retorte, so lange noch flüssige Destillationsproducte

übergehen und rectificirt diese mit eingesenktem Thermometer. Durch wiederholte Rectificationen gewinnt man ein gelbliches, bei etwa 285° siedendes Liquidum, das von kochendem Wasser in einigen Stunden in Salzsäure und Chlorbenzoësäure zerlegt und auch von verdünntem Kali und Ammoniak nur langsam angegriffen wird; mit concentrirtem wässerigem Ammoniak bildet es dagegen sogleich Chlorbenzamid und Salmiak. — Diese Zersetzungen deuten auf das Chlorür der Chlorbenzoësäure. Bei der Analyse zeigte sich aber, dafs es noch mit andern, durch Destillation nicht zu entfernenden Stoffen verunreinigt war, da zu wenig Chlor (34,3 und 34,9 pC.) und auch noch Schwefel (1,0 pC.) gefunden wurde.

Das aus der Chlorbenzoësäure mit Phosphorchlorid dargestellte Chlorür war dagegen eine wasserhelle, stark lichtbrechende, bei etwa 225° siedende Flüssigkeit. Diese wurde analysirt.

0,2955 Grm. lieferten 0,49 Grm. Chlorsilber.

	berechnet	gefunden
Chlor	40,6	40,4

Chlorbenzamid $\mathrm{N}\left\{\begin{matrix}C_{14}H_{4}ClO_{2}\\ H\\ H\end{matrix}\right.$. — Das Chlorbenzoylchlorür löst sich in concentrirtem Ammoniak unter starker Wärmeentwickelung und Abscheidung gelber, blättriger Krystalle von Chlorbenzamid, die man durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser oder Weingeist reinigt. — Sie lösen sich leicht in Weingeist und heifsem Wasser, wenig in kaltem Wasser, schmelzen bei 122° und sublimiren bei dieser Temperatur in geringer Menge.

1. 0,2895 Grm. lieferten 0,582 Grm. CO_2 u. 0,1175 Grm. HO
2. 0,276 „ „ 0,549 „ „ „ 0,107 „ „
3. 0,1572 „ „ 0,01369 „ Stickstoff.

	berechnet	gefunden 1.	2.	3.
C_{14}	53,8	54,8	54,3	—
H_4	3,9	4,5	4,3	—
Cl	23,0	—	—	—
N	9,0	—	—	8,7
O_8	10,3	—	—	—
	100,0.			

Eine Chlorbenzoësäure ist schon von Chiozza durch Destillation der Salicylsäure mit Phosphorchlorid und Zersetzen des Destillats mit Wasser dargestellt. Dieser Chemiker giebt an, dafs sie mit der Salicylsäure die gröfste Aehnlichkeit besitze; unsere Chlorbenzoësäure konnte nie in gröfseren Nadeln erhalten werden. Einige vorläufige Versuche zeigten uns, dafs beide Chlorbenzoësäuren, aus der Salicylsäure und Sulfobenzoësäure dargestellt, nicht identisch sind.

Chlorbenzoësäure aus Salicylsäure schmilzt bei etwa 130°, die aus Sulfobenzoësäure bei etwa 140°.

Chlorbenzoësaurer Baryt aus Sulfobenzoësäure enthalt 3 Aequivalente Krystallwasser; dasselbe Salz aus Salicylsäure dargestellt enthält kein Krystallwasser.

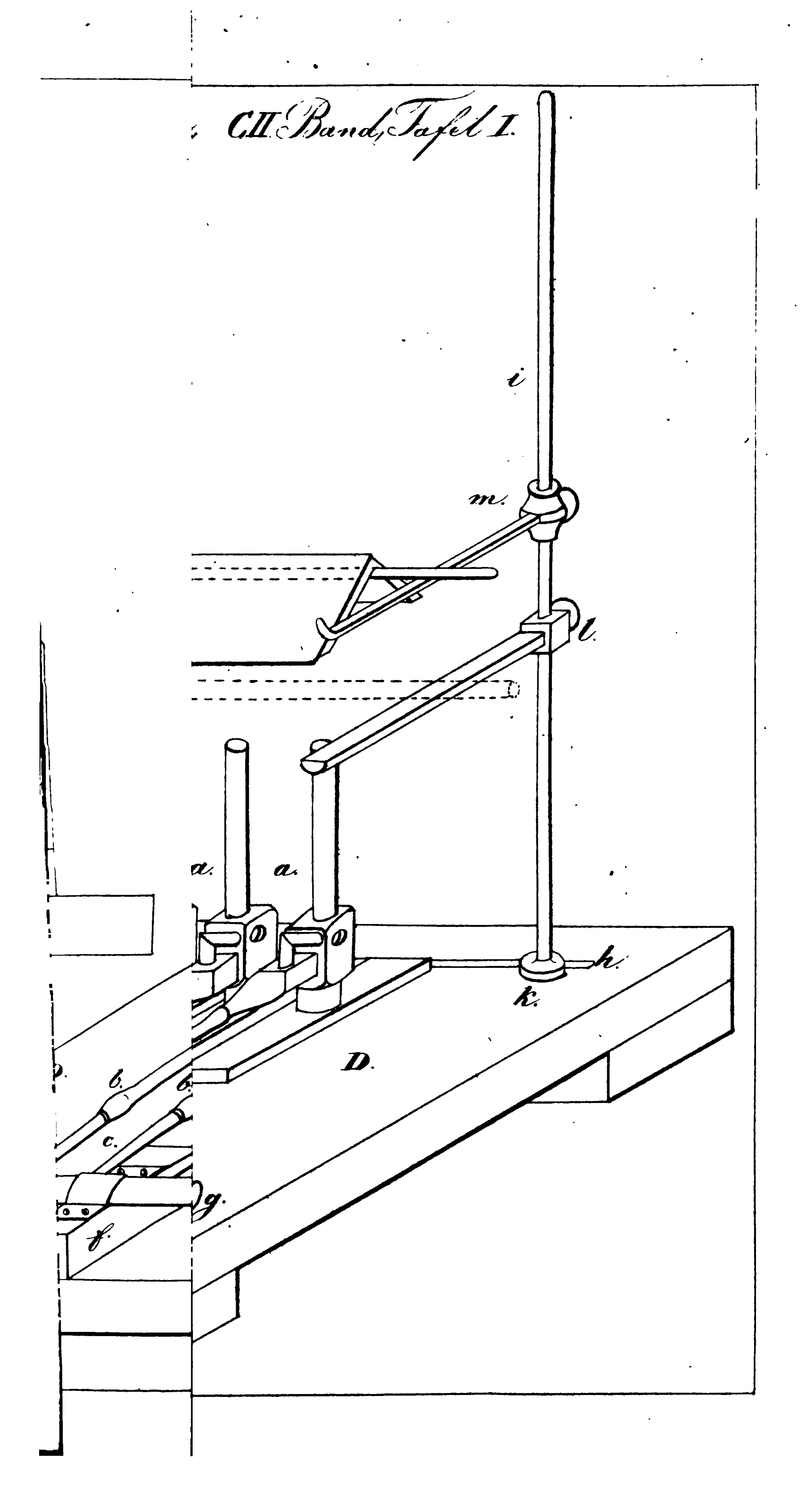
Chlorbenzoësaurer Kalk aus Sulfobenzoësäure enthält 3 Aequivalent Krystallwasser; dasselbe Salz aus Salicylsäure dargestellt enthält nur 2 Aequivalent Krystallwasser. Dieses letztere lieferte bei der Analyse :

0,5666 Grm. über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 100° 0,053 Grm. Wasser.

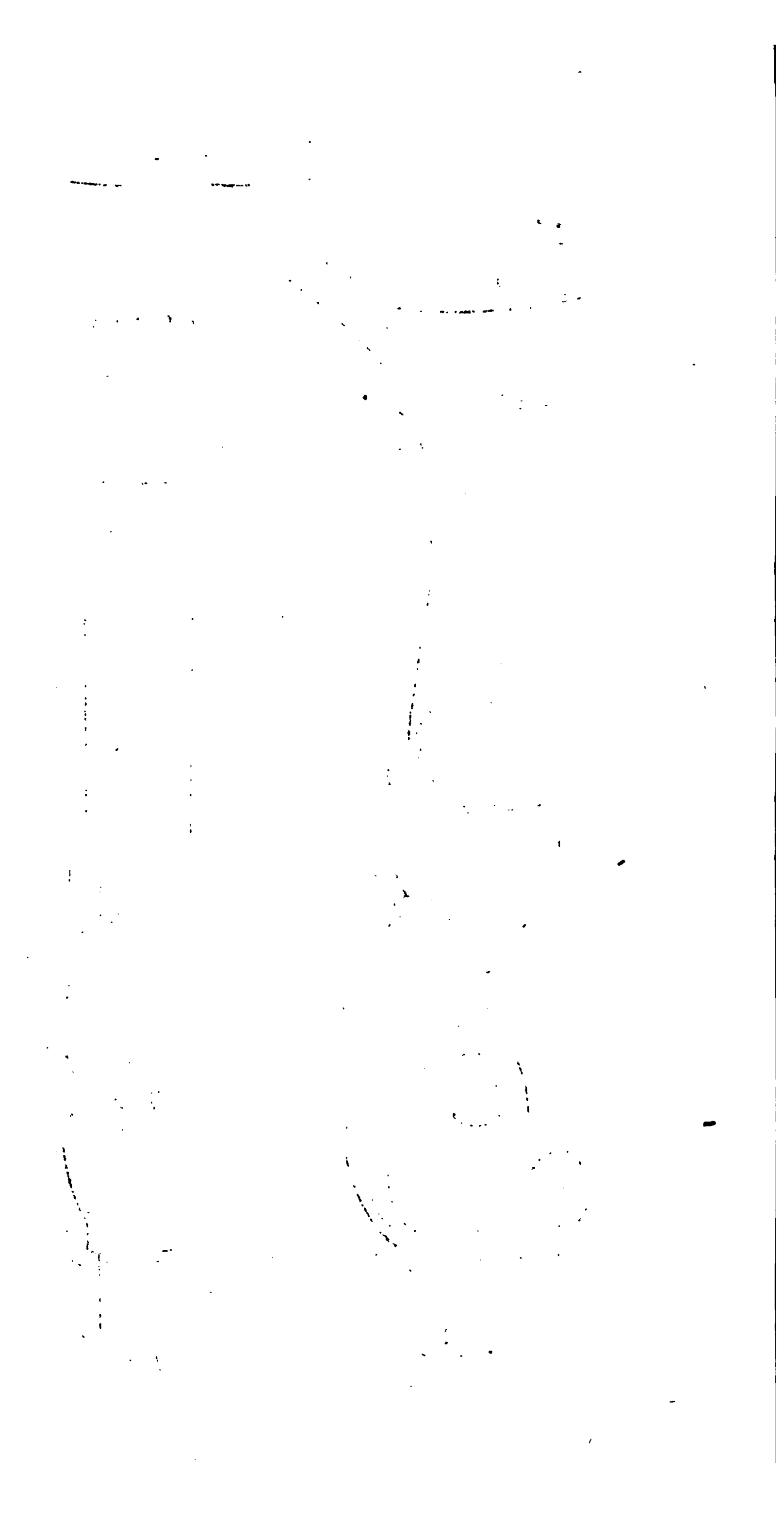
0,27 Grm. bei 100° getrocknet lieferten 0,1025 Grm. schwefelsauren Kalk. Für $C_{14}H_4CaClO_4 + 2$ aq. ist :

	berechnet	gefunden
Wasser	9,3	9,3
Calcium	11,3	11,2

Ausgegeben den 26. Mai 1857.



CII. Band, Tafel I.
i
m.
l.
a.
a.
h.
k.
D.
b.
b.
c.
g.
f.



ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CII. Bandes drittes Heft.

Ueber das electrische Verhalten des Aluminiums;
von *H. Buff.*

Das Verhalten des Aluminiums als Glied einer electrischen Kette ist vor ungefähr anderthalb Jahren von Wheatstone *) untersucht worden. Aus seinen Beobachtungen geht hervor, dafs die Stellung dieses Metalles in der Spannungsreihe keine unveränderliche, sondern von der Natur der Flüssigkeiten, in welche es während der Berührung mit einem andern Metalle eingetaucht wurde, wesentlich abhängige ist.

Bei der Wiederholung dieser Versuche fand ich bestätigt, was Heeren **) aus allgemeinen Gründen schon früher richtig erkannt hatte, dafs das Aluminium das erwähnte wechselnde Verhalten einer Eigenschaft verdankt, welche man in gleich auffallender Weise bis jetzt nur noch bei dem Eisen wahrgenommen hat und die unter dem Namen *Passivität* bekannt ist.

Passiv nennt man nach dem electrischen Sprachgebrauche ein Metall bekanntlich dann, wenn es unter der Einwirkung einer Flüssigkeit, in die man es eintaucht, sich entweder mit einer schwer löslichen Oxydschicht überzieht, oder auch, ohne eine sichtbare Oxyddecke zu erhalten, durch Polari-

*) Phil. Mag. [4] X, 143; Arch. ph. nat. XXIX, 350.

**) Mittheil. des Gewerbevereins für Hannover, Jahrg. 1855, S. 342.

sirung mit Sauerstoff den weiteren chemischen Angriff der Flüssigkeit mehr oder weniger vollständig abhält. So erscheinen Eisen, Blei, Kupfer und einige andere Metalle, die bei gewöhnlicher Temperatur und in dem derb metallischen Zustande keine sehr energische Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzen, in concentrirter Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. passiv und werden dadurch dem negativen Ende der Spannungsreihe scheinbar näher gerückt. Das Eisen kann, wie man weifs, schon in gewöhnlicher Salpetersäure passiv und somit in erhöhetem Grade negativ electrisch gemacht werden. Das Aluminium gewinnt diese Eigenschaft unmittelbar, beim Eintauchen in Salpetersäure von jedem Concentrationsgrade.

Weniger wirksam in dieser Beziehung zeigt sich die verdünnte Schwefelsäure. Bildet man daher eine galvanische Kette aus Salpetersäure, verdünnter Schwefelsäure und Aluminium, so geht die Richtung des Stroms stets von dem in die Schwefelsäure eingetauchten Metallende durch diese Säure zu der Salpetersäure und dem andern Metallende. Die electromotorische Kraft dieser Kette, wenn man Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht nimmt, beträgt 0,63 von derjenigen eines Bunsen'schen Paares, während die der ähnlich gebildeten Eisenkette nicht 0,56 übersteigt; die letztere ist aber beständiger, weil das in die Schwefelsäure tauchende Aluminium sehr bald einen dunkelgrauen, ins Schwarze übergehenden Ueberzug annimmt, durch dessen allmälige Anhäufung die Einwirkung auf die Säure gestört wird. Dieser Ueberzug ist Silicium, wovon, bald in gröfserer bald in geringerer Menge, alle von mir untersuchten Aluminiumproben enthielten.

In alkalischen Lösungen ist das Aluminium stets activ, d. h. es behauptet bei fortdauernder Einwirkung des Stroms seine Auflöslichkeit in der Flüssigkeit; auch erhält man mit

Salpetersäure, Aetzkali und Aluminium eine Kette von ziemlich grofser Beständigkeit, deren electromotorische Kraft die des Bunsen'schen Paares erreicht und sogar übertrifft.

Es ist bemerkenswerth, dafs diese aus Aluminium und zwei Flüssigkeiten gebildete Kette eine gröfsere Kraft besitzt, als die Combination: Aluminium, Salpetersäure, Aetzkali, Zink, während gerade das Umgekehrte stattfindet, wenn das Aetzkali durch verdünnte Schwefelsäure vertreten ist. Der Grund liegt darin, dafs das Zink sich gegen Aluminium in geringem Grade negativ electrisch verhält, sobald beide Metalle neben einander in Aetzkali tauchen, dagegen ziemlich stark positiv electrisch, wenn sich beide Metalle zugleich in verdünnter Schwefelsäure befinden. Die galvanische Combination: Aluminium (des Handels), Salpetersäure, Schwefelsäure, Zink bildet eine Kette, die, obwohl nicht vollkommen beständig, doch sehr gut geeignet ist, auch starke Ströme in Circulation zu erhalten, um z. B. dünne Drähte zum Glühen zu bringen, oder um Wasser zu zersetzen. Ihre electromotorische Kraft schwankt zwischen 0,7 und 0,85 eines constanten Kohlenzinkpaares. Vertauscht man das Zink dieser Kette mit Zinn, Eisen, Kupfer oder Silber, so vermindert sich zwar stufenweise die electromotorische Kraft, jedoch ohne Aenderung der Stromesrichtung. Nur Platin, in Schwefelsäure tauchend, verhält sich electronegativ zu dem in Salpetersäure eingetauchten Aluminium.

Wenn das Aluminium in Schwefelsäure oder in Brunnenwasser eintaucht, habe ich dasselbe, bei reiner Oberfläche, gegenüber dem Eisen, Kupfer, Silber oder Platin, stets positiv electrisch gefunden; d. h. die Richtung des Stroms ging vom Aluminium durch die Flüssigkeit zum andern Metalle. Dieses Verhalten kann aber durch Polarisation bedeutende Veränderungen erfahren.

Das Platin mit anderen Metallen in verdünnte Schwefelsäure gebracht, bildet, wie man weifs, hauptsächlich aus dem Grunde unbeständige Ketten, weil es sich in dem geschlossenen leitenden Kreise rasch mit Wasserstoff polarisirt. In der Platin-Aluminiumkette wird gleichzeitig das letztere Metall electronegativ polarisirt. Man kann diese Polarisationserscheinung sehr leicht dadurch auffallend machen, dafs man das Platin-Aluminium-Paar vor der unmittelbaren Schliefsung in den Kreis von zweien oder mehreren Bunsen'schen Paaren in der Art einschaltet, dafs das in Schwefelsäure tauchende Aluminium die Rolle des Sauerstoffpols übernehmen mufs. Man bemerkt sogleich an der Oberfläche dieses Metalles eine Gasentwickelung, die unter der Einwirkung von 6 bis 8 Paaren anfangs ziemlich lebhaft ist, nach und nach aber bis auf einen kleinen Rest verschwindet. Das Gas aufgesammelt und eudiometrisch geprüft verhielt sich wie Sauerstoffgas, stand aber nicht im Verhältnisse zu dem gleichzeitig am andern Pole auftretenden Wasserstoffgase. In der That war zugleich ein Theil des Aluminiums aufgelöst worden.

Wenn nun die zwischen Platin und Aluminium eintretende electromotorische Thätigkeit zuerst bei reiner Aluminiumfläche, dann, nachdem sich Sauerstoff daran abgesetzt hatte, von Neuem gemessen wird, so zeigt sich im letzteren Falle eine Verminderung der Stromstärke von weit gröfserem Betrage, als durch die Polarisation des Platins allein herbeigeführt werden kann; ja es läfst sich dahin bringen, dafs die Galvanometernadel eine kurze Zeit unter Null zurückweicht, d. h. dafs das Aluminium einige Augenblicke dem Platin gegenüber negativ electrisch erscheint. Dann erst geht die Nadel durch ihre Nulllage sehr langsam nach der andern Seite zurück.

Wheatstone, der das Aluminium, mit Eisen in verdünnte Schwefelsäure getaucht, negativ electrisch fand, hatte

wahrscheinlich ein solches, durch vorhergehende Versuche bereits polarisirtes Metallstück der Prüfung unterworfen.

Die electronegative Polarisation des Aluminiums in verdünnter Schwefelsäure, so weit sie von einem Sauerstoffabsatze abhängig ist, läfst sich durch Umkehrung der Stromesrichtung, oder auch Abwaschen mit reinem Wasser leicht entfernen. Auch verschwindet sie in der offenen Kette nach und nach von selbst. Das Metall überzieht sich aber zugleich mit einer Siliciumdecke, die sehr fest anhängt und um so dicker wird, je länger der Strom im Gange geblieben war. Dieser Ueberzug verhält sich nicht nur in hohem Grade electronegativ, sondern besitzt auch die Eigenschaft eines sehr schlechten Leiters, wodurch der Circulation des Stromes ein sehr grofses Hemmnifs entgegengesetzt wird.

Ein gewöhnliches Bunsen'sches Paar, zu dessen Schliefsungsbogen das sehr lange Gewinde einer Tangentenbussole und zugleich mehrere Widerstandsrollen verwendet worden waren, bewirkte einen Ausschlag der Nadel von 29°,2 (Mittel der östlichen und westlichen Ablenkung). Nachdem man das Zink des Paares mit einer Aluminium-Barre mit ganz reiner Oberfläche vertauscht hatte, betrug die, übrigens ziemlich beständige Ablenkung 23°,15. Die electromotorische Kraft der Kohlen-Aluminium-Kette (die der Kohlen-Zink-Kette als Einheit genommen) war demnach $\frac{\text{tng } 23{,}15}{\text{tng } 29{,}20} = 0{,}765$.

Entsprechend einer Kraft von dieser Gröfse hätte die Aluminiumkette bei unmittelbarer Schliefsung durch eine Weber'sche Tangentenbussole (zwei Centimeter Durchmesser des Rings) eine Ablenkung wenigstens von 77° bewirken müssen. In der That nahm aber die Nadel nach einer ersten einige Grade betragenden Oscillation in der Nähe von 0° eine feste Stellung. Selbst mit Hülfe von 9 Bunsen'schen Paaren, die nach und nach in dieselbe Kette eingeschaltet wurden,

konnte keine stärkere Ablenkung, als die von 1°,5 erreicht werden. Verschiedene Sorten Aluminium verhielten sich in dieser Beziehung so ziemlich auf gleiche Weise, sowohl die aus der Pariser Fabrik bezogenen Barren, wie die aus reinerem Metall gezogenen Drähte und selbst das aus Kryolith reducirte Aluminium, welches aufser Silicium nichts Fremdartiges enthält und wovon mir Wöhler mehrere Stücke in Form von Blechen und Draht geliehen hatte. Durch seinen Siliciumgehalt ist daher das Aluminium ungeeignet zum Gebrauche als positives Glied electrischer Ketten.

Das beschriebene Verhalten des Aluminiums, während dieses Metall als Sauerstoffpol in verdünnte Schwefelsäure taucht, ist nicht ohne Analogieen. Aehnliche Vorgänge bemerkt man z. B. in auffallendem Grade bei dem Kupfer. Läfst man den Strom von 2 bis 9 Kohlenzinkpaaren durch einen schmalen Streifen reinen Kupferblechs in verdünnte Schwefelsäure eindringen, so hat man anfangs gewöhnlich eine starke Gasentwickelung am negativen Pole, so wie eine grofse Ablenkung der Galvanometernadel. Bald aber überzieht sich die Kupferfläche mit Oxyd, durch dessen Auftreten der Strom, zuweilen plötzlich, gröfstentheils unterbrochen wird. Der dunkele Oxydüberzug verschwindet zwar nach und nach und der Strom nimmt wieder zu, immer jedoch hinter der anfänglichen Stärke weit zurückbleibend. Zugleich bemerkt man eine anfangs schwache, dann etwas lebhafter werdende Entbindung von Sauerstoffgas an allen Punkten der Kupferfläche. Das auf diesem Wege negativ polarisirte Kupfer verhält sich negativ electrisch sogar dem Platin gegenüber. Die negative Polarisirung und der sie begleitende, wahrscheinlich von einem Anfluge von Kupferoxydul abhängige Leitungswiderstand verschwindet bei geöffneter Kette nach wenigen Augenblicken, wird aber nach erneuertem Schliefsen fast eben so schnell wieder erhalten, so dafs bei dieser Kette, ein periodisches

Oeffnen und Schliefsen die Bedingung zur Erzielung einer kräftigen Stromwirkung ist.

Wenn die verdünnte Schwefelsäure sich erwärmt hat, oder wenn die electrische Kette aus einer zu grofsen Anzahl Elementen besteht, so wird der Leitungswiderstand des polarisirten Kupferstreifens dauernd überwunden. Ein Gemenge von Kupferoxyd und Kupferoxydul löst sich von dem Blechstück ab und erfüllt bald die ganze Flüssigkeit mit einer dunkelen Trübung. Nur ein verhältnifsmäfsig kleiner Theil des Kupfers wird unter dem Einflusse des Stroms in derselben Zeit wirklich aufgelöst.

Auch das Eisen, wenn es in Schwefelsäure eingetaucht wird, zeigt ein dem des Aluminiums sehr ähnliches electrisches Verhalten. Ein reiner Eisendraht in der Säure einem Platinstreifen gegenübergestellt, gab in gewöhnlicher Weise einen Strom, in der Richtung durch die Flüssigkeit zum Platin; bei ungeschlossener Kette schwache Auflösung des Eisens, unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Diese Entbindung von Wasserstoffgas am Eisen hörte sogleich auf, als der Kette ein Kohlenzinkpaar in gleicher Richtung eingeschaltet wurde; ein lebhafter Gasstrom trat jetzt am Platin auf, während das Eisen unter sichtbarer theilweiser Auflösung sich mit einer dicken dunkelbraunen Hülle bedeckte. Plötzlich erlosch der Strom fast gänzlich, und die Nadel der Bussole mit einfachem Ringe fiel wie bei geöffneter Kette auf Null. Der Oxydüberzug löste sich jetzt rasch und vollständig auf und liefs eine metallisch glänzende Oberfläche des Drahtes zurück. Nur geringe Spuren von Gasentwickelung am Platin erinnerten, dafs die electrische Strömung nicht ganz und gar aufgehört hatte.

Bei geöffneter Kette erschien das Eisen jetzt unlöslich in der Säure. Dem (mit Wasserstoff noch bedeckten) Platin gegenüber verhielt es sich stark negativ polarisirt. Jedoch

war dieser Zustand nicht dauernd. Nach einiger Zeit begann der Eisendraht wieder, wie anfangs, unter Wasserstoffentwickelung sich aufzulösen, und dann wiederholten sich bei erneuerter Schliefsung mit dem Bunsen'schen Paare alle vorher beschriebenen Vorgänge. Eine kurze Unterbrechung der Kette hatte jedesmal die Wiederholung dieser Erscheinungen zur Folge. Oft konnte aber auch dasselbe ohne vorausgegangenes Oeffnen, durch bloſse Erschütterung erreicht werden. Ja ohne jede andere sichtbare Ursache, als dafs der noch circulirende Stromrest unter eine gewisse Grenze herabgedrückt worden war, erneuerte sich von Zeit zu Zeit, auch bei dauernd geschlossener Kette, jener Vorgang.

Der auf diesem Wege polarisirte Eisendraht verhielt sich in Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht passiv. Umgekehrt wurde durch einen in dieser Salpetersäure passiv gemachten Draht, wenn man denselben nachgehends mit Platin in Schwefelsäure brachte und der so gebildeten Kette ein Bunsen'sches Element einschaltete, die Entfaltung eines kräftigen Stroms unmittelbar gehindert.

Wurden zwei oder mehrere constante Paare eingeschaltet, so konnte eine kräftige Stromentwickelung nicht mehr verhindert werden, ungeachtet der Eisendraht durch dieselben Uebergänge, wie vorher, in den Zustand der Polarisation eintrat. Er behauptete von diesem Augenblicke an seine metallisch-glänzende Oberfläche, löste sich aber gleichwohl, unter gleichzeitiger reichlicher Entwickelung von Sauerstoffgas an seiner Oberfläche, allmälig auf.

Das im höchsten Grade passiv gewordene Eisen ist electronegativer, als das im Maximum seiner electronegativen Polarisation befindliche Aluminium. Dafs das erstere gleichwohl nicht, ähnlich dem letzteren, den Strom mehrerer galvanischer Paare aufzuhalten vermag, kann nur darauf beruhen, weil die polarisirende Hülle des Eisens ein besserer Leiter ist.

In der Salpetersäure erhält das Aluminium seine stärkste electronegative Polarisation ebenfalls nicht unmittelbar, sondern nur durch Berührung mit Platin oder Kohle, oder noch besser, indem man es als positives Ende einer noch kräftigeren Kette verwendet, so dafs sich, während es in die Salpetersäure eintauchte, an seiner Oberfläche Sauerstoff entwickeln mufste. Der hierdurch zum Maximum gesteigerte electronegative Zustand verliert sich in der geöffneten oder auch durch einen sehr langen Draht geschlossenen Kette von selbst wieder. In Folge dieses bei gut leitender Schliefsung rasch zunehmenden Polarisationseffectes ist das Aluminium unfähig, mit Kohle oder Platin in Salpetersäure getaucht Ströme von hinlänglicher Kraft zu erzeugen, um auf die Nadel der Weber'schen Tangentenbussole mehr als eine vorübergehende Schwankung hervorzubringen; während gleichwohl dieselbe Kette, durch einen langen Multiplicatordraht geschlossen, eine dauernde Ablenkung bewirkt, einer electromotorischen Kraft entsprechend, welche der Hälfte von derjenigen eines Bunsen'schen Paares gleich kommt. — Das Aluminium als positiver Pol einer Kette löst sich in der Salpetersäure auf, als negativer Pol wird es nicht im geringsten angegriffen.

Leitungsvermögen des Aluminiums. — Das Leitungsvermögen des Aluminiums ist von St. Claire-Deville*) und von Poggendorff**) bestimmt worden. Die Angaben dieser beiden Physiker sind aber so abweichend von einander, dafs eine erneuerte Prüfung und Vergleichung mit dem Verhalten anderer Metalle mir nicht überflüssig schien.

Meine Widerstandsmessungen wurden auf die bekannte Weise ausgeführt, indem mit Hülfe eines Wheatstone'-

*) Ann. chim. phys. [3] XLIII, 10.

**) Pogg. Ann. XCIX, 643.

schen Stromregulators die Anzahl Drahtwindungen aufgesucht wurden, welche, an die Stelle des untersuchten Drahts einer electrischen Kette eingeschaltet, deren Stromstärke ungeändert liefsen, also einen demjenigen des ausgeschalteten Leiters genau gleichen Widerstand äufserten. Zur Bestimmung der Stromstärke diente eine Weber'sche Tangentenbussole, deren Ring zwei Decimeter Durchmesser hat. Die nur 2,5 Centimeter lange Nadel oscillirt zwar um eine Stahlspitze, besitzt aber gleichwohl einen sehr hohen Grad der Beweglichkeit, weil sie an einem Coconfaden hängt, dessen oberes, an einem auf und nieder verschiebbaren Messingprisma befestigtes Ende mittelst einer Schraube so weit gehoben werden kann, bis das ganze Gewicht der Nadel von der Spitze abgenommen ist. Drei Stellschrauben, die gegen die drei Seiten des Prisma's pressen, gestatten, den Aufhängepunkt des Fadens senkrecht über die Stahlspitze zu richten. Um einen etwaigen nachtheiligen Einflufs der Torsion des Fadens auf seinen kleinsten Werth zurückführen zu können, ist Sorge getroffen, dafs der Faden vor dem Einhängen der Nadel gedreht werden kann. Bei diesen Vorkehrungen war es möglich eine verhältnifsmäfsig schwere und darum, ungeachtet ihrer Kürze, stark magnetische und kräftig schwingende Magnetnadel auszuwählen. Ein auf dieser Nadel befestigter Glasfaden diente, wie gewöhnlich, als Zeiger. Der Ablenkungsbogen war jedesmal 30°. Diese Ablenkung wurde aus dem Grunde vorgezogen, weil bei der entsprechenden Stromstärke die beiden einander entgegengesetzten Kräfte starke Drehungsmomente hatten, ohne dafs gleichwohl die geprüften Drähte sich erwärmen konnten. Wenn die Nadel eingestellt war und mit der Loupe beobachtet wurde, liefsen sich Aenderungen in der Stromstärke, dadurch bewirkt, dafs man den Leitungswiderstand um $\frac{1}{100}$ Regulatorwindung vergröfserte oder verringerte, mit vollkommener Sicherheit erkennen. Um die Stromstärke

während der Dauer eines Versuchs möglichst unveränderlich erhalten zu können, wurden gute Kohlen-Zink-Elemente stets einige Stunden vorher mit frischer Salpetersäure und frischer Schwefelsäure zusammengesetzt. Ein Paar genügte zur Hervorbringung der nöthigen Stromstärke. Damit sich dasselbe nicht bedeutend erwärmen oder zu rasch erschöpfen konnte, wurden immer zwei Elemente als ein Paar verbunden. Erst wenn die Stromstärke, so weit möglich, unveränderlich erschien, wurden die Versuche ausgeführt. Bei aller Vorsicht war nicht zu verhindern, dafs Aenderungen der Stromstärke, die einen Einflufs bis zu zwei und selbst bis zu drei Hundertel einer Regulatorwindung äufserten, zuweilen ganz plötzlich eintraten. Im letzten Falle wurde das erhaltene Resultat unbeachtet gelassen. Die aus solchen Aenderungen, die allmälig eintraten, entspringenden Fehler liefsen sich durch den Wechsel der Versuche verbessern und oft ganz ausschliefsen.

Es standen mir zwei Stücke Aluminiumdraht zur Verfügung. Das eine, welches dem hiesigen chemischen Laboratorium gehört, ist aus Paris bezogen und nicht ganz rein. Es enthält Silicium in bedeutender Menge und wahrscheinlich auch Eisen. Dieser Draht, obwohl spröde, ist sehr gut und rein gezogen; sein äufseres Ansehen fast stahlgrau und wenig glänzend.

Das andere Drahtstück, aus einem Aluminium gebildet, welches W ö h l e r aus Kryolith reducirte, ist nach seiner Angabe zwar ebenfalls nicht frei von Silicium, enthält aber keine anderen fremden Bestandtheile. Es zeigte eine rein metallische, glänzende Oberfläche, war ziemlich biegsam und geschmeidig, jedoch an einigen Stellen etwas eingerissen. Diese kleine Unregelmäfsigkeit konnte auf das Mafs des Leitungswiderstandes keinen Einflufs äufsern, weil die mittlere

Dicke der Drähte jedesmal aus dem Rauminhalte und der Länge der ganzen Drahtmasse abgeleitet wurde.

Jeder Draht wurde zu diesem Zwecke zuerst in der Luft, dann in luftfreiem Wasser abgewogen, nachdem durch Behandlung unter der Luftpumpe alle Luft von der unter Wasser getauchten Metalloberfläche entfernt worden war. Die Drahtmasse hing unter Wasser an einem sehr feinen Platindrahte, der selbst nur $^2/_{10}$ Milligramme Wasser verdrängte. Die Unsicherheit der Wägung, weil die Wage, so lange der Draht in das Wasser eingesenkt war, etwas träger oscillirte, erreichte nicht die Hälfte eines Milligramms.

Der aus *Paris stammende Aluminiumdraht* war 251,3 Centimeter lang und wog in der Luft 2,090 Grm. Sein Gewichtsverlust in Wasser von 6° C. betrug 0,784 Gramme.

Der Leitungswiderstand einer Drahtlänge von 250 Centimeter entsprach dem von 3,06 Regulatorwindungen (jede Windung gleich $^3/_4$ Meter eines Neusilberdrahts von $1,5^{mm}$ Dicke).

Nach diesen Daten wurde berechnet : das wahre Volum der Drahtmasse, 0,785 CC.; ihr spec. Gewicht, 2,6636; die mittlere Drahtdicke, 0,6308 Millimeter; der Leitungswiderstand von 1 Meter Drahtlänge : bei 1^{mm} Dicke 0,4858 Regulatorwindungen; bei 1 Gramm Gewicht 1,0185 Regulatorwindungen.

Der aus dem *reineren Aluminium* gezogene Draht war 76,2 Centimeter lang. Sein Gewicht in der Luft betrug 1,205 Grm., der Gewichtsverlust in Wasser 0,451 Grm. Beide Wägungen wurden bei 9° Lufttemperatur vorgenommen.

Der Leitungswiderstand von 74 Centimeter Drahtlänge war nach drei ganz übereinstimmenden Messungen gleich dem von 0,450 Regulatorwindungen.

Nach diesen Erfahrungen sind die folgenden Zahlen durch Rechnung gefunden worden :

0,4516 CC. für das wahre Volum der Drahtmasse.

1,2056 Grm. für ihr Gewicht, reducirt auf den luftleeren Raum.

2,6697 für ihr spec. Gewicht.

0,4598 für den Leitungswiderstand von 1 Meter Länge bei 1^{mm} Dicke.

0,9621 für den Leitungswiderstand von 1 Meter Drahtlänge bei 1 Grm. Gewicht.

Die für den Leitungswiderstand dieser Drähte gefundenen Zahlen erhalten ihre rechte Bedeutung natürlich erst durch die Vergleichung mit den Leitungswiderständen anderer Metalle. Ich wählte hierzu : Silber, Kupfer und Eisen.

Silber. Der Silberdraht, dessen ich mich bediente, ist aus chemisch reinem Metalle gezogen, welches ich zum Zwecke der Bestimmung seines Leitungswiderstandes schon vor 10 Jahren von Liebig erhalten hatte. Dieser Draht war damals mit der Vorsicht gebildet worden, dafs man durch rechtzeitiges Ausglühen während wiederholter Behandlung vor dem Zieheisen die Sprödigkeit nie überhandnehmen liefs. Nachdem derselbe bis zu einem Durchmesser von ungefähr $0{,}8^{mm}$ gebracht worden war, wurde er zum letztenmal über Kohlenfeuer ausgeglüht, dann mehrere Stunden lang, um etwa anhängende Eisentheile abzulösen, in verdünnte Schwefelsäure getaucht, gewaschen, über der Spiritusflamme getrocknet, und schliefslich, um ihn gerade zu strecken, noch einmal durch dieselbe Oeffnung gezogen, durch welche er zum letztenmale gegangen war. Er war durch diese letzte Operation merklich elastischer geworden, wiewohl immer noch sehr weich und biegsam. Von dem so beschaffenen Drahte war ein Stück von 1 Meter Länge abgeschnitten, der Rest von genau 14 Meter Länge gewogen und dann um eine mit Schraubenwindungen versehene Walze von Holz gewickelt worden. Als Aequivalent für den Leitungswiderstand von 13,96 Meter

dieses Drahts hatte ich damals die Zahl von 5,67 Windungen meines Neusilber-Regulators gefunden. Einige Jahre später erhielt Langsdorf*) aus einer grofsen Anzahl Versuche, deren Resultate sämmtlich unter der von mir gefundenen Zahl blieben, den Mittelwerth 5,626. Eine erneuerte Prüfung desselben Drahtes bei 15° C. Zimmertemperatur lieferte mir aus mehreren übereinstimmenden Versuchen jetzt die Zahl 5,59.

Die unmittelbaren Beobachtungsresultate, welche zu dieser letzten Bestimmung führten, mögen beispielsweise hier eine Stelle finden. Um die Nadel auf 30° zu stellen und in dieser Lage zu erhalten, wurden erfordert:

Regulatorwindungen bei Ausschlufs des Silberdrahts	Regulatorwindungen bei Einschlufs des Silberdrahts	Unterschiede	Mittelzahl
10,235			
	4,645	5,593	
10,240		5,597	
	4,640	5,590	
10,220		5,583	5,59
	4,635	5,590	
10,230		5,593	
	4,640		

Die Abweichung des so bestimmten Mittelwerthes 5,59 von den Ergebnissen der beiden früheren Beobachtungen ist zu grofs, um nur auf Beobachtungsfehlern beruhen zu können. Ueberdiefs habe ich ähnliche Differenzen auch bei erneuerter Prüfung eines aufbewahrten Kupferdrahtes wahrgenommen.

Viel wahrscheinlicher ist es daher, dafs der Neusilberdraht des Stromregulators mit der durch den Gebrauch nach und nach zunehmenden Sprödigkeit zugleich seinen Leitungswiderstand etwas vermehrt hat, dafs folglich die früheren und gegenwärtigen Angaben unter einander nicht unmittelbar

*) Diese Annalen LXXXV, 160.

vergleichbar sind. Ein ähnliches Anwachsen des Leitungswiderstandes mit der Elasticität und Sprödigkeit des Drahtes habe ich schon vor langer Zeit bei Kupferdrähten bemerkt, Langsdorf hat dasselbe für Silberdrähte nachgewiesen. Aus dem Allem folgt, dafs eine Vergleichung der Leitungswiderstände verschiedener Stoffe, um auf Genauigkeit Anspruch machen zu können, gleichzeitige Beobachtungsgrundlagen erfordert.

Die Dicke des Silberdrahts ist nicht direct gemessen, sondern aus seinem spec. Gewichte abgeleitet worden. Zur Bestimmung des letzteren wurde das wie vorher erwähnt abgeschnittene 1 Meter lange Drahtstück in kleinere Stücke zerschnitten, um von einem Gläschen mit eingeschliffenem Stöpsel aufgenommen werden zu können. Dieses Silber wog in der Luft 4,9091 Grm. und verdrängte 0,4675 Grm. Wasser von 8° C.

Nennt man A das Gewicht eines Körpers in der Luft, V sein wahres Volum, δ das Gewicht von 1 CC. Luft bei der Beobachtungstemperatur, so ist sein spec. Gewicht, reducirt auf den leeren Raum, $s = \frac{A + V \cdot \delta}{V}$ . . (I).

Es sei ferner ω das beobachtete Gewicht des ausgeflossenen Wassers. Dasselbe war gefunden worden, indem man von der Summe der Gewichte des mit Wasser gefüllten Gläschens und des in der Luft gewogenen Körpers abzog: das Gewicht desselben Gläschens, nachdem das Silber hineingebracht worden, und also mit seinem ganzen Gewichte an die Stelle des mit seinem ganzen Gewichte ausgeflossenen Wassers getreten war. Das letztere ist folglich um $V \cdot \delta$ zu klein gefunden, oder das wahre Volum des verdrängten Wassers, und zugleich dasjenige der Körpermasse A beträgt $V = \omega + V \cdot \delta$. Es ist daher $V = \frac{\omega}{1 - \delta}$ . . . (II).

Wird dieser Werth an die Stelle von V in die Gleichung (I) gesetzt, so erhält man $s = \frac{A - (A - \omega)\,\delta}{\omega}$; Gleichung, in welcher A die erste Wägung, $A - \omega$ die zweite Wägung und ω ihren Unterschied bedeutet.

Das spec. Gewicht meines Silberdrahts, in dieser Weise berechnet, ist : s = 10,4890.

Die ganze Drahtlänge von 14 Meter wiegt 69,0596 Grm.

Es ist folglich ihr Gewicht im leeren Raum 69,0679 Grm., ihr Volum 6,5848 CC., die mittlere Drahtdicke 0,7741 Millimeter.

Der Leitungswiderstand von 1 Meter bei 1^{mm} Durchmesser 0,2399 Windungen.

Widerstand von 1 Meter bei 1 Grm. Gewicht 1,9755 Windungen.

Kupfer. Bereits im Jahre 1847 habe ich den Leitungswiderstand verschiedener Sorten Kupferdraht untersucht und mit dem des reinen Silbers verglichen, aber nur gelegentlich einige der Hauptresultate mitgetheilt *). Das reine Kupfer hatte ich mir selbst aus ziemlich reinem Kupfervitriol galvanisch dargestellt. Es war dann umgeschmolzen und ein Theil davon unter der gewöhnlichen Vorsicht in Draht verwandelt worden. Nach dem letzten Ausglühen über Kohlenfeuer liefs man diesen Draht nur noch ein einziges Mal durch das Zieheisen gehen, um das anhängende Oxyd abzustreifen. Er hatte dadurch nur wenig von seiner Weichheit und Geschmeidigkeit eingebüfst. Sein Leitungswiderstand verhielt sich zu dem des Silbers bei gleicher Länge und Dicke wie 104,3 zu 100. Nach einer chemischen Analyse, welche Liebig die Güte hatte in seinem Laboratorium ausführen zu

*) Jahresbericht f. 1847 u. 1848, 286.

lassen, enthielt dieser Draht aufser Kupfer nur noch 0,03 pC. Eisen und dürfte demnach wohl als rein angesehen werden.

Da mir noch ein grofser Theil dieser Kupfermasse übrig geblieben war, so liefs ich einen neuen Draht daraus ziehen, dessen Behandlung sich von der des früheren nur dadurch unterschied, dafs man ihn nach dem letzten Glühen nicht mehr durch das Zieheisen gehen liefs, sondern denselben in verdünnter Schwefelsäure von 50 bis 60° C. so lange digerirte, bis sich alles Oxyd abgelöst und seine Oberfläche die rein rothe Farbe des Kupfers angenommen hatte. Er wurde schliefslich mit reinem Wasser gewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet.

Dieser Draht hatte 780,4 Centimeter Länge und wog bei 17°,5 C. 43,3336 Grm. Sein Gewichtsverlust in reinem, luftfreiem Wasser von 16°,1 C. betrug 4,8476 Grm. Der Leitungswiderstand von 753,6 Centimeter Drahtlänge entsprach nach vier ganz übereinstimmenden Versuchen dem von 2,33 Regulatorwindungen. Durch Rechnung wurde hieraus gefunden:

4,8578 CC. für das Volum der ganzen Drahtmasse;

43,3395 Grm. für ihr Gewicht, reducirt auf den leeren Raum;

8,9216 für ihr spec. Gewicht;

0,8905^{mm} für die Drahtdicke;

0,2452 Windungen für den Leitungswiderstand von 1 Meter Länge bei 1^{mm} Dicke des Drahts;

0,7170 Windungen für den Leitungswiderstand von 1 Meter Länge bei 1 Grm. Gewicht.

Das Leitungsvermögen des Kupfers ist sehr abhängig

von seiner Reinheit und wird durch die gewöhnlichen Beimengungen, welche man im Kupfer des Handels findet, stets und oft sehr bedeutend vergröfsert. Ein Handelskupfer, unter ganz gleicher Behandlung wie das vorher erwähnte reine Metall in Draht verwandelt, gab einen Draht von gleichem äufserem Ansehen und anscheinend eben so grofser Weichheit und Geschmeidigkeit. Er war gleichwohl unrein, wie sich schon aus seinem geringen, nur 8,729 betragenden spec. Gewichte ergab. Der Leitungswiderstand desselben für 1 Meter Drahtlänge betrug bei 1^{mm} Durchmesser 0,3071, bei 1 Grm. Gewicht 2,1044.

Draht von derselben Kupfermasse, der nach dem Ziehen nicht geglüht worden war und sich daher sehr elastisch und verhältnifsmäfsig hart zeigte, hatte einen merklich gröfseren Leitungswiderstand; derselbe entsprach für 1 Meter Länge bei 1^{mm} Durchmesser dem von 0,3131, bei 1 Grm. Gewicht dem von 2,1430 Regulatorwindungen.

Noch verschiedene andere Kupferdrähte, die ich theils schon vor längerer Zeit, theils jetzt untersuchte, hatten sämmtlich einen gröfseren Leitungswiderstand, als das reine Metall. Bei einem stieg derselbe sogar bis auf das $1\frac{1}{2}$fache. Dieser Draht enthielt etwas Blei und Nickel, zusammen noch nicht $\frac{1}{2}$ pC. vom Gewichte der Drahtmasse.

Eisen. — Das untersuchte Drahtstück von unbekannter chemischer Beschaffenheit war ziemlich weich und wenig elastisch. Es wog bei 102,2 Centimeter Länge 2,805 Grm. In Wasser von 6° verlor es 0,362 Grm. Mittlerer Durchmesser $0,6722^{mm}$. Der Leitungswiderstand von 1 Meter entsprach dem von 3,45 Regulatorwindungen.

Vergleichung der beobachteten Leitungswiderstände mit dem des Silbers im Maximum der Leitfähigkeit *).

Beschaffenheit des Drahts	Spec. Gewicht	Leitungswiderstand von 1 M. Drahtlänge bei 1 Grm. Gewicht	Leitungswiderstand von 1 M. Drahtlänge bei 1^{mm} Dicke	Leitungswiderstand bei gleicher Länge u. Dicke
Silber, Maximum der Leitfähigkeit	10,420	1,884	0,2303	100
Silber, chemisch rein, weich, doch elastisch .	10,489	1,976	0,2399	104,16
Kupfer, chemisch rein, sehr weich	8,922	1,717	0,2452	106,46
Kupfer, eisenhaltig, sehr weich	8,729	2,104	0,3071	133,34
Dasselbe, hart, elastisch		2,143	0,3131	135,94
Aluminium, aus Kryolith, fast rein, weich und biegsam	2,670	0,962	0,4598	199,63
Aluminium, des Handels, spröde	2,664	1,019	0,4858	210,92
Eisen, weicher, wenig elastischer Draht . .	7,740	9,471	1,5587	676,71

Bemerkenswerth ist die Vergleichung der Leitungswiderstände nach gleicher Länge bei gleichem Gewichte. Das Aluminium ist, in dieser Weise betrachtet, der beste Leiter, und das Silber erscheint erst als der Dritte in der Reihe, indem sein Leitungswiderstand mehr als das Doppelte von dem des Aluminiums beträgt. Der des Eisens erreicht fast das Zehnfache von dem des Aluminiums.

Gewöhnlicher ist die Vergleichung nach gleicher Länge und Dicke. In diesem Sinne glaubte Deville gefunden zu haben, dafs das Aluminium achtmal leitender sei als das Eisen. Seine Angabe wird indessen durch die vorstehenden Beobachtungen nicht bestätigt. Dagegen führen die Zahlen 106,46 des reinen Kupfers und 210,92 des in Paris käuflichen Alu-

*) Nach Langsdorf, in diesen Annalen LXXXV, 155.

miniums fast genau zu dem von Poggendorff*) erhaltenen Resultate, wonach die Leitfähigkeit des Aluminiums 51,3 ist, wenn die des Kupfers zu 100 angenommen wird. Da auch der reinste von den beiden von mir untersuchten Drähten Silicium enthielt, welches unter den Leitern einer der schlechtesten ist, so wäre es immerhin möglich, dafs ein von Silicium ganz freies Aluminium bedeutend besser leitet.

Ueber wasserfreie Anissäure;
nach *F. Pisani* **).

Wasserfreie Anissäure bildet sich bei der Erwärmung von getrocknetem anissaurem Natron mit Phosphoroxychlorid. Nach beendigter Einwirkung zieht man die Masse mit kaltem Wasser aus, filtrirt, prefst die auf dem Filter bleibende wasserfreie Säure zwischen Fliefspapier und läfst sie aus Aether krystallisiren. Die wasserfreie Anissäure krystallisirt in kleinen seideartigen, concentrisch gruppirten Nadeln, ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und in Aether. Sie löst sich nicht in wässerigem Kali oder Ammoniak und wird bei Einwirkung dieser Alkalien erst beim Erhitzen zu gewöhnlicher Anissäure umgewandelt; dieselbe Umwandlung wird durch längeres Kochen der wasserfreien Säure mit Wasser bewirkt. Die wasserfreie Anissäure schmilzt gegen 99° und destillirt bei stärkerem Erhitzen; ihre Zusammensetzung ist

$$C_{32}H_{14}O_{10} = \left.\begin{matrix} C_{16}H_7O_4 \\ C_{16}H_7O_4 \end{matrix}\right\} O_2 \ :$$

---

*) Pogg. Ann. XCVII, 643.

**) Compt. rend. XLIV, 837.

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	66,95	67,13
Wasserstoff	5,17	4,89.

Pisani fand auch, dafs das anissaure Ammoniak sich bei dem Erhitzen geradezu zu Ammoniak und gewöhnlicher Anissäure spaltet.

Ueber eine neue Klasse von Alkoholen;

von *Aug. Cahours* und *A. W. Hofmann.*

(Gelesen vor der Royal Society of London.)

Die Wissenschaft verdankt Professor Redtenbacher die Kenntnifs eines höchst bemerkenswertheh Körpers, der sich bei der trockenen Destillation des Glycerins erzeugt und welchen dieser ausgezeichnete Chemiker unter dem Namen Acroleïn beschrieben hat. Diese Substanz besitzt alle Charactere eines wahren Aldehyds und steht in ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung namentlich dem Aldehyd der Essigsäure sehr nahe; unter dem Einflufs von Oxydationsmitteln, besonders des Silberoxyds, geht sie in eine Säure, die Acrylsäure, über, welche zu dem Acroleïn in derselben Beziehung steht, wie die Essigsäure zum Aldehyd.

In engem Zusammenhange mit diesen Forschungen stehen die schönen Versuche von Will und von Wertheim über die ätherischen Oele des schwarzen Senfs und des Knoblauchs, Versuche, welche, obwohl scheinbar einem ganz verschiedenen Felde zugewendet, nichtsdestoweniger auf eine unzweideutige Beziehung dieser Oele zu den Körpern der Acrylreihe hinwiesen. Diese Beziehung ist durch neuere Untersuchungen von Berthelot und de Luca in ein klareres Licht getreten. Beim Studium der Einwirkung des Jodphosphors auf

Glycerin erhielten diese Chemiker eine Jodverbindung, das Jodpropylen, dem Chlor- und Brompropylen entsprechend, welche schon vor einigen Jahren einerseits von Cahours und andererseits von Reynolds und Hofmann aus den gasförmigen Producten dargestellt wurden, die sich durch die Einwirkung der Wärme auf den Amylalkohol und auf die Valeriansäure und ihre Homologen in aufsteigender Linie bilden.

Es bedarf nur eines vergleichenden Blickes auf die Formeln der Propylenverbindungen und des Senf- und Knoblauchöls :

Chlorpropylen	C_6H_5Cl
Brompropylen	C_6H_5Br
Jodpropylen	C_6H_5J
Knoblauchöl	C_6H_5S
Senföl	$C_6H_5C_2NS_2$,

um zu sehen, dafs sich in allen diesen Verbindungen ein gemeinschaftliches Radical — C_6H_5, Allyl — annehmen läfst. Diese Beziehung ist in der That Herrn Reynolds *) nicht entgangen und er führt in seiner schon vor sechs Jahren veröffentlichten Abhandlung namentlich an, dafs man wahrscheinlich das Knoblauchöl und das Senföl mittelst Schwefel- und Schwefelcyankalium aus den Propylenverbindungen künstlich werde erhalten können.

Die experimentelle Verwirklichung dieser Idee war indessen den Herren Berthelot und de Luca und Herrn Zinin vorbehalten. Diese Chemiker haben in der That gezeigt, dafs sich bei der Einwirkung des Jodpropylens auf Schwefelcyankalium ein Körper erzeugt, in allen seinen Eigenschaften mit dem Oele identisch, das sich bei der Destillation des schwarzen Senfs mit Wasser bildet.

---

*) Journal of the Chemical Society (Vol. III, 111, 1851); diese Annalen LXXVII, 125.

Die Annahme eines Allylradicals, in seinen Verbindungsverhältnissen dem Aethyl entsprechend, stellt die Analogie der Verbindungen, welche sich von dem Propylen und dem Glycerin ableiten, mit den Gliedern der Aethylreihe in ein schlagendes Licht :

Aethylreihe :		Allylreihe :
C_4H_5Cl	Chlorverbindung	C_6H_5Cl
C_4H_5Br	Bromverbindung	C_6H_5Br
C_4H_5J	Jodverbindung	C_6H_5J
C_4H_5S	Schwefelverbindung	C_6H_5S
$C_4H_5C_2NS_2$	Schwefelcyanverbindung	$C_6H_5C_2NS_2$
C_4H_5O, HO	Alkohol	
$C_4H_4O_2$	Aldehyd	$C_6H_4O_2$
$C_4H_4O_4$	Säure	$C_6H_4O_4$.

Es blieb nunmehr nur noch übrig, diesem Gebäude den Schlufsstein einzusetzen, in andern Worten, es war der Alkohol aufzufinden, der den Mittelpunkt der Allylkörper bildet, wie der Weinalkohol der Mittelpunkt der zahllosen Aethylverbindungen ist, welche die letzten Jahrzehnte ins Dasein gerufen haben. Aus diesem Alkohol mufste sich alsdann die ganze Reihe von Aetherverbindungen erzeugen lassen, in ihrer Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften den Abkömmlingen des Weinalkohols entsprechend.

Nach vielen Versuchen, welche der leichten Zersetzbarkeit dieser Verbindungen halber lange ohne Erfolg blieben, ist es uns gelungen, den Alkohol und den Aether dieser Reihe, welche wir mit dem Namen Allylreihe bezeichnen wollen, darzustellen *).

---

*) In einer vorläufigen Notiz über die Resultate dieser Arbeit, welche der Royal Society (Proceedings Vol. VIII, Nr. 19) und dem Institute (Compt. rend. XLII, 217) schon vor einem Jahre mitgetheilt wurde, hatten wir die fraglichen Körper unter der Bezeichnung Acryl reihe zusammengefafst. Da indefs der Name Acryl dem abgeleiteten

Um zu diesem Ziele zu gelangen haben wir eine Reihe von Silbersalzen der Einwirkung des Jodpropylens — Allyljodids — unterworfen. Fast alle Silbersalze werden von dem Jodallyl leicht angegriffen. Es sind aber verhältnifsmäfsig nur wenige der in dieser Reaction gebildeten Verbindungen, welche sich für die Darstellung des Alkohols eignen; vor allen hat uns das Allyloxalat die erwünschtesten Resultate geliefert. Oxalsaures Silber wirkt äufserst heftig auf das Allyljodid; nach mehrstündiger Digestion der trockenen Verbindungen bei 100°, welche man am besten in Gegenwart von *trockenem* Aether vornimmt, ist die Einwirkung vollendet. Das Allyloxalat, welches sich hierbei bildet, kann leicht rein erhalten werden. Die ätherische Lösung von dem Jodsilber getrennt und der Destillation unterworfen liefert, nachdem der Aether übergegangen ist, eine ölige Flüssigkeit, welche bei der Rectification farblos wird und zwischen 206 und 207° C. siedet.

Nach unserer weiter unten mitzutheilenden Analyse enthält das Allyloxalat

$$C_{16}H_{10}O_8 = 2\ C_8H_5O_4 = 2\ C_6H_5,\ C_4O_8.$$

Leitet man in diese Flüssigkeit einen Strom getrockneten Ammoniaks, so erstarrt sie alsbald zu einer festen Masse von Oxamid, welche den freien Allylalkohol mechanisch eingeschlossen hält. Durch Destillation in einem Chlorcalciumbad erhält man den Alkohol, den man durch Rectification über schwefelsaurem Kupfer von Spuren anhängenden Ammoniaks und Wassers trennt.

$$\underbrace{2\ C_6H_5,\ C_4O_8}_{\text{Allyloxalat}} + 2\ NH_3 = \underbrace{2\ NH_2,\ C_2O_2}_{\text{Oxamid}} + \underbrace{2\ C_6H_5O,\ HO}_{\text{Allylalkohol.}}$$

Radical zukommt, welches man in dem Aldehyd der Reihe, in dem Acroleïn, annehmen kann, so ziehen wir vor, die ursprünglich von Will und Wertheim vorgeschlagene Nomenclatur beizubehalten. Der Name Allyl ist auch bereits in mehreren andern Abhandlungen, welche seit der Veröffentlichung der gedachten Notiz erschienen sind, angewendet worden.

Der Allylalkohol ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlich stechendem, doch nicht unangenehmem Geruch, der entfernt an den des Weinalkohols und des Senföls erinnert. Sein Geschmack ist geistig und brennend. Mit Wasser, Alkohol und Aether läfst sich dieser Körper in allen Verhältnissen mischen. Der Siedepunkt des Allylalkohols liegt bei 103° C.*). Er ist sehr brennbar, seine Flamme leuchtet stärker, als die des Weinalkohols.

Die Verbrennung des Allylalkohols hat folgende Resultate geliefert :

0,182 Grm. Substanz gaben 0,414 Grm. Kohlensäure und 0,172 Grm. Wasser.

Die diesen Zahlen entsprechenden Procente fallen mit den Werthen zusammen, welche die Formel $C_6H_6O_2$ erheischt.

---

*) Hier mag eine Beobachtung Platz finden, die ich vor Kurzem gemacht, aber noch nicht weiter verfolgt habe. Auf den Wunsch des Herrn Prof. Kopp, dem es im Interesse seiner speciellen Untersuchungen um die genaue Ermittelung der physikalischen Eigenschaften des Allylalkohols zu thun war, habe ich diesen Körper von Neuem in gröfserer Menge und mit besonderer Sorgfalt dargestellt. Die bei dieser Darstellung aus reinem, bei 207° siedendem Allyloxalat erhaltene Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften des Allylalkohols zeigte, fing schon bei 90° an zu sieden; bei 93° zeigte sich der Siedepunkt am constantesten, bei 100° war die ganze Flüssigkeit überdestillirt. Ich würde diese Abweichung von dem früher beobachteten Siedepunkt ohne Weiteres einem Beobachtungsfehler zuschreiben, der sich bei der ersten Bestimmung könnte eingeschlichen haben, wenn nicht die zwischen den Aethyl- und Allylverbindungen im Allgemeinen stattfindende, allerdings noch nicht hinreichend präcisirte, Siedepunktdifferenz den Siedepunkt des neuen Alkohols eher höher als 103° hätte erwarten lassen. Sollte hier eine Spaltung oder Umsetzung eingetreten sein? Aehnliche unerwartete Umsetzungen von Allylverbindungen haben wir mehrfach beobachtet und insbesondere bei den Zersetzungsproducten des cyansauren Allyls. Es bedarf weiterer Forschungen, um diesen Zweifel aufzuklären.

London, 15. Mai 1857. A. W. H.

			Theorie	Versuch
6 Aeq.	Kohlenstoff . . .	36	62,07	62,08
6 „	Wasserstoff . . .	6	10,34	10,43
2 „	Sauerstoff	16	27,59	
1 Aeq.	Allylalkohol . . .	58	100,00.	

Die neue Verbindung ist dem Aceton und dem Propylaldehyd isomer, unterscheidet sich aber durch ihre Eigenschaften vollkommen von diesen beiden Substanzen.

Der Allylalkohol wird von Kalium und Natrium lebhaft angegriffen, besonders beim Erwärmen; er verwandelt sich hierbei unter reichlicher Wasserstoffentwickelung in eine gelatinöse Masse, welche dem Aetherkali entspricht und offenbar $C_6H_5KO_2$ enthält. Diese Masse mit Jodallyl versetzt, erhitzt sich unter Ausscheidung von Jodkalium und Bildung eines sehr beweglichen, farblosen, flüchtigen Körpers, welcher leichter als Wasser und unlöslich in dieser Flüssigkeit ist, und in seiner Constitution und in seinen Eigenschaften dem gewöhnlichen Aether entspricht. Dieser Körper, der Allyläther, welcher bei 82° siedet, entsteht gleichfalls bei der Einwirkung des Jodallyls auf Quecksilberoxyd und Silberoxyd. Folgende Gleichungen veranschaulichen die Bildung desselben:

$$\underbrace{C_6H_5KO_2}_{\text{Allylkali}} + \underbrace{C_6H_5J}_{\text{Jodallyl}} = KJ + \underbrace{C_{12}H_{10}O_2}_{\text{Allyläther}}$$

$$\underbrace{2\ C_6H_5J}_{\text{Jodallyl}} + 2\ AgO = 2\ AgJ + \underbrace{C_{12}H_{10}O_2}_{\text{Allyläther}}$$

Indem man das Weinätherkali mit Jodallyl, oder die Kaliumverbindung des Allylalkohols mit Jodäthyl behandelt, erhält man ebenfalls Jodkalium und gleichzeitig eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 64° siedet und offenbar der Aethermischling der Aethyl- und Allylreihe ist.

Die Kaliumverbindungen des Methyl-, Amyl- und Phenylalkohols liefern bei Behandlung mit Jodallyl analoge Resultate.

Destillirt man den Allylalkohol mit Chlor-, Brom- oder

Jodphosphor, so erhält man mit der gröfsten Leichtigkeit die Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Allyls.

Das auf diese Weise dargestellte Jodid besitzt alle Eigenschaften des Jodpropylens, welches man durch die Einwirkung des Jodphosphors auf das Glycerin erhält. In gleicher Weise sind das Chlor- und Bromallyl mit dem Chlor- und Brompropylen identisch.

Der Allylalkohol löst sich ohne Schwärzung in concentrirter Schwefelsäure, indem sich eine Sulfosäure bildet, welche mit Baryt, Strontian und Bleioxyd lösliche und krystallisirbare Salze liefert.

Die wasserfreie Phosphorsäure greift den Allylalkohol bei gelinder Wärme heftig an; es entwickelt sich ein farbloses Gas, welches mit hellleuchtender Flamme brennt. Wir haben dieses Gas nicht analysirt, allem Anscheine nach ist dasselbe der Kohlenwasserstoff C_6H_4.

Der Allylalkohol verändert sich mit der gröfsten Leichtigkeit unter dem Einflufs oxydirender Agentien. Eine Mischung von Schwefelsäure und chromsaurem Kalium wirkt mit der äufsersten Heftigkeit. Die Producte dieser Reaction sind Acroleïn und Acrylsäure. Platinschwarz bewirkt dieselbe Umbildung.

Endlich bei der Behandlung des Allylalkohols mit Kalilösung und Schwefelkohlenstoff erzeugt sich ein Körper, der in schönen gelben Nadeln krystallisirt, den Krystallen des xanthogensauren Kaliums sehr ähnlich, und deren Analyse wahrscheinlich zu einer analogen Formel führen wird.

Schwefelallyl, *Knoblauchöl*. — Läfst man Jodallyl tropfenweise in eine concentrirte alkoholische Lösung von *Einfach*-Schwefelkalium fallen, so tritt eine sehr heftige Reaction ein, die Flüssigkeit erhitzt sich und liefert einen reichlichen Krystallniederschlag von Jodkalium. Allmäliger Zusatz des Jodallyls ist nöthig, weil man sonst durch stofsweises Aufwallen

leicht einen Theil des Products einbüfsen könnte. Sobald die Reaction nachgelassen hat, fügt man einen kleinen Ueberschufs von Schwefelkalium zu und versetzt die Mischung mit Wasser. Alsbald scheidet sich ein leichtes, durchsichtiges, schwach gelb gefärbtes Oel auf der Oberfläche der Flüssigkeit aus, welches in hohem Grade den Geruch des Knoblauchs besitzt. Bei der Rectification wird dieses Oel farblos und siedet alsdann bei 140°. Mit salpetersaurem Silber liefert es einen krystallinischen Niederschlag, der sich beim Sieden in verdünntem Weingeist löst und beim Erkalten in schönen weifsen Nadeln krystallisirt, in jeder Beziehung identisch mit den Krystallen, welche das natürliche Knoblauchöl unter denselben Bedingungen liefert. Auch mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid zeigt die künstliche Verbindung dasselbe Verhalten, wie das in der Natur vorkommende Oel.

Bei der Analyse hat das Schwefelallyl folgende Resultate geliefert :

0,420 Grm. Oel gaben 0,975 Grm. Kohlensäure und 0,338 Grm. Wasser.

Der Formel $C_{12}H_{10}S_2 = 2\ C_6H_5S$ entsprechen die Werthe :

		Theorie	Versuch
12 Aeq. Kohlenstoff . . .	72	63,16	63,3
10 „ Wasserstoff . . .	10	8,78	8,9
2 „ Schwefel	32	28,06	
1 Aeq. Schwefelallyl . . .	114	100,00.	

Allylmercaptan. — Läfst man das Jodallyl statt auf Einfach-Schwefelkalium auf eine Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium wirken, so bildet sich eine flüchtige Verbindung von analogem, aber mehr ätherischem Geruch, welche energisch auf Quecksilberoxyd einwirkt. Das Product dieser Reaction löst sich in siedendem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten in Schuppen von starkem Perlmutterglanz wieder aus. Das flüchtige Oel siedet bei 90° und steht in

seinen Eigenschaften dem Aethylmercaptan sehr nahe. Es ist in der That, wie die Analyse zeigt, das Mercaptan der Allylreihe : $C_6H_6S_2$.

I. 0,500 Grm. Allylmercaptan gaben 0,896 Grm. Kohlensäure und 0,371 Grm. Wasser.

II. 0,300 Grm. Allylmercaptan gaben 0,536 Grm. Kohlensäure und 0,226 Grm. Wasser.

		Theorie		Versuch I.	Versuch II.
6 Aeq.	Kohlenstoff . .	36	48,65	48,86	48,71
6 „	Wasserstoff . .	6	8,11	8,23	8,30
2 „	Schwefel . . .	32	43,24	—	—
1 Aeq.	Allylmercaptan	74	100,00.		

Das Allylmercaptan wird von concentrirter Salpetersäure mit Heftigkeit angegriffen; unter reichlicher Stickoxydentwickelung röthet sich die Flüssigkeit gerade wie das Aethylmercaptan bei ähnlicher Behandlung. Es entsteht hierbei eine eigenthümliche Säure, welche der Sulfäthylsäure analog ist, und eine lösliche, in weifsen glänzenden Nadeln krystallisirende Baryumverbindung liefert.

Sulfallylsäure. — Versetzt man den Allylalkohol tropfenweise mit etwa dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure, so erhitzt sich die Mischung ohne Schwärzung.

Mit dem 7- bis 8-fachen Volumen Wasser vermischt und mit kohlensaurem Baryum neutralisirt liefert diese Flüssigkeit beim Abdampfen weifse glänzende Krystalle von sulfallylsaurem Baryum.

0,154 Grm. Substanz gaben 0,087 Grm. schwefelsaures Baryum, entsprechend 33,11 pC. Baryum.

Die Formel $C_6H_5BaS_2O_8$ erheischt folgende Werthe :

		Theorie		Versuch
6 Aeq.	Kohlenstoff . . .	36	17,54	—
5 „	Wasserstoff . . .	5	2,43	—
1 „	Baryum	68,5	33,33	33,11
2 „	Schwefel	32	15,55	—
8 „	Sauerstoff	64	31,15	—
1 Aeq.	sulfallylsaures Baryum	205,5	100,00.	

Allyloxalat und Allyloxamethan. — Die Darstellung des oxalsauren Allyls ist bereits im Vorhergehenden erwähnt worden. Durch eine einfache Rectification gereinigt, stellt diese Verbindung eine farblose, ölige Flüssigkeit dar, welche constant zwischen 206 und 207° (Barom. $0^{m},754$) siedet und bei 15°,5 ein specifisches Gewicht von 1,055 besitzt. Das Allyloxalat hat einen dem gewöhnlichen Oxalsäureäther ähnlichen Geruch, mit einer leichten Beimischung von Senfgeruch. Diefs gilt in der That von fast sämmtlichen Allylverbindungen; sie riechen wie die entsprechenden Aethylverbindungen, nur etwas stechend senfartig. Mit Wasser gemischt zerlegt sich das Allyloxalat nach und nach, durch Kalilauge augenblicklich. Mit Ammoniaklösung bildet es alsbald Oxamid und Allylalkohol.

Versetzt man das Allyloxalat tropfenweise mit einer alkoholischen Lösung von Ammoniak, so erhält man, ohne dafs sich eine Spur von Oxamid bildet, eine Verbindung, welche dem Oxamethan entspricht; wir nennen sie Allyloxamethan. Dieser Körper scheidet sich in prächtigen Krystallen aus, wenn man die Alkohollösung freiwilliger Verdampfung überläfst.

Das Allyloxalat wird bei gelinder Erwärmung von Natrium lebhaft angegriffen. Es entwickelt sich Kohlenoxyd und bei der Destillation geht ein farbloses Oel von aromatischem Geruch über, welches leichter als Wasser ist. Dieses Oel ist das Allylcarbonat.

Die Analyse des Allyloxalats hat uns folgende Resultate gegeben :

I. 0,179 Grm. Substanz von einer ersten Darstellung gaben 0,3695 Grm. Kohlensäure und 0,0951 Grm. Wasser.

II. 0,320 Grm. Substanz von einer zweiten Darstellung gaben 0,662 Grm. Kohlensäure und 0,170 Grm. Wasser.

Der Formel $C_{16}H_{10}O_8 = 2\ C_6H_5,\ C_4O_8$ entsprechen :

		Theorie		Versuch I.	Versuch II.
16 Aeq.	Kohlenstoff . . .	96	56,47	56,31	56,40
10 „	Wasserstoff . . .	10	5,88	5,92	5,89
8 „	Sauerstoff . . .	64	37,65	—	—
1 Aeq.	Allyloxalat . . .	170	100,00.		

Bei der Analyse einer Probe von Allyloxamethan gaben: 0,532 Grm. Substanz 0,903 Grm. Kohlensäure und 0,266 Grm. Wasser.

Die Formel $C_{10}H_7NO_6 = C_6H_5C_4NH_2O_6$ verlangt :

			Theorie	Versuch
10 Aeq.	Kohlenstoff . . .	60	46,51	46,29
7 „	Wasserstoff . . .	7	5,42	5,55
1 „	Stickstoff . . .	14	10,84	—
6 „	Sauerstoff	48	37,23	—
1 Aeq.	Allyloxamethan . .	129	100,00.	

Allylacetat. — Das Jodallyl erhitzt sich heftig mit essigsaurem Silber, indem sich Jodsilber und eine aromatische Flüssigkeit bildet, deren Geruch an den des Essigäthers erinnert. Das so gewonnene Product ist nicht rein, es enthält stets eine gewisse Menge Jodallyl, von dem es durch mehrfache Rectification über essigsaurem Silber befreit werden kann. So erhalten stellt das essigsaure Allyl eine farblose Flüssigkeit dar, welche leichter als Wasser ist, einen stechend aromatischen Geruch besitzt und zwischen 98° und 100° siedet. Beim Kochen mit Kali wird essigsaures Kalium gebildet und Allylalkohol regenerirt.

Die Analyse dieser Verbindung führt zu der Formel :

$$C_{10}H_8O_4 = C_6H_5, C_4H_3O_4$$

I. 0,500 Grm. Substanz gaben 1,100 Grm. Kohlensäure und 0,370 Grm. Wasser.

II. 0,450 Grm. Substanz gaben 0,988 Grm. Kohlensäure und 0,328 Grm. Wasser.

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.
10 Aeq.	Kohlenstoff . .	60	60,0	59,87
8 „	Wasserstoff . .	8	8,24	8,09
4 „	Sauerstoff . . .	32	—	—
1 Aeq.	Allylacetat . . .	100.		

Allylbutyrat. — Das buttersaure Silber erhitzt sich ebenfalls stark, wenn es mit Jodallyl in Berührung kommt. Bei der Destillation des Gemenges erhält man eine bernsteingelbe Flüssigkeit, welche bei der Rectification farblos wird. Diese Flüssigkeit ist ölig, leichter als Wasser und siedet ungefähr bei 140°; ihr Geruch erinnert an den des buttersauren Aethyls. Beim Erwärmen mit Kali zerfällt sie in buttersaures Alkali und Allylalkohol.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen :

I. 0,400 Grm. Substanz gaben 0,966 Grm. Kohlensäure und 0,345 Grm. Wasser.

II. 0,450 Grm. Substanz gaben 1,081 Grm. Kohlensäure und 0,384 Grm. Wasser.

Die Formel $C_{14}H_{12}O_4 = C_6H_5, C_8H_7O_4$ erheischt :

		Theorie		Versuch I.	Versuch II.
14 Aeq.	Kohlenstoff . .	84	65,62	65,86	65,51
12 „	Wasserstoff . .	12	9,38	9,58	9,48
4 „	Sauerstoff . . .	32	25,00	—	—
1 Aeq.	Allylbutyrat . .	128	100,00.		

Allylvalerat. — Das Jodallyl verhält sich gegen valeriansaures Silber gerade wie gegen buttersaures und essigsaures. Lebhafte Einwirkung, Bildung von Jodsilber und Erzeugung einer ätherischen Flüssigkeit, welche man durch Destillation über neue Mengen Silbervalerat, Waschen mit alkalischem Wasser und Digestion mit Chlorcalcium reinigt.

Auf diese Weise erhalten stellt das Allylvalerat eine farblose Flüssigkeit dar, welche bei 162° siedet, und deren

aromatischer Geruch an den des Aethylvalerats erinnert. Es ist leichter als Wasser, worin es unlöslich ist, während es sich in Alkohol und Aether leicht auflöst. Sein Dampf verbrennt mit leuchtender Flamme.

0,384 Grm. Substanz gaben 0,949 Grm. Kohlensäure und 0,350 Grm. Wasser.

Formel : $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_5, C_{10}H_9O_4$.

		Theorie		Versuch
16 Aeq.	Kohlenstoff . . .	96	67,60	67,40
14 „	Wasserstoff . . .	14	9,86	10,12
4 „	Sauerstoff	32	22,54	—
1 Aeq.	Allylvalerat . . .	142	100,00.	

Allylbenzoat. — Man erhält es sowohl durch die Einwirkung des Chlorbenzoyls auf Allylalkohol, als auch durch Behandeln von benzoësaurem Silber mit Jodallyl.

Bernsteingelbe Flüssigkeit, schwerer als Wasser, dem Benzoësäureäther ähnlich riechend, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Holzgeist und Aether. Siedepunkt 228°. Mit Kalilösung beim Sieden in benzoësaures Kalium und Allylalkohol zerfallend.

0,372 Grm. Substanz gaben 0,9970 Grm. Kohlensäure und 0,2090 Grm. Wasser.

Die Formel $C_{20}H_{10}O_4 = C_6H_5, C_{14}H_5O_4$ erheischt :

		Theorie		Versuch
20 Aeq.	Kohlenstoff . . .	120	74,07	73,10
10 „	Wasserstoff . . .	10	6,17	6,24
4 „	Sauerstoff . . .	32	19,76	—
1 „	Allylbenzoat . .	162	100,00.	

Allylcyanat. — Das cyansaure Silber wird von dem Jodallyl schon bei gewöhnlicher Temperatur mit grofser Heftigkeit angegriffen. Die Wärmeentwickelung, welche bei dieser Reaction stattfindet, ist hinreichend, um das Product der Umsetzung beinahe vollständig überzutreiben. Das so erhaltene cyansaure Allyl ist eine durchsichtige, farblose Flüssigkeit, welche bei 82° siedet und einen stechenden, dem

Aethylcyanat ähnlichen Geruch besitzt, der aufserordentlich zu Thränen reizt. Es löst sich, unter Wärmeentwickelung, leicht in Ammoniak. Die Lösung liefert beim Verdampfen eine prachtvoll krystallisirte Substanz, welche nichts anderes, als der Harnstoff der Allylreihe ist. Gegen Aethylamin zeigt das Allylcyanat ein ähnliches Verhalten, beim Verdampfen krystallisiren Prismen von Aethylallylharnstoff.

Die Analyse des Allylcyanats hat folgende Zahlen geliefert :

I. 0,438 Grm. Substanz gaben 0,927 Grm. Kohlensäure und 0,244 Grm. Wasser.

II. 0,335 Grm. Substanz von einer zweiten Darstellung gaben 0,926 Grm. Kohlensäure und 0,184 Grm. Wasser.

III. 0,381 Grm. Substanz gaben 53 CC. Stickstoff, bei einer Temperatur von 10° und einem Druck von $0^{m},761$.

Der Formel $C_8H_5NO_2 = C_6H_5, C_2NO_2$ entsprechen folgende Werthe :

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.
8 Aeq. Kohlenstoff . .	48	57,83	57,72	57,78	—
5 „ Wasserstoff . .	5	6,02	6,18	6,09	—
1 „ Stickstoff . . .	14	16,86	—	—	16,71
2 „ Sauerstoff . .	16	19,29	—	—	—
	83	100,00.			

Eine Bestimmung der Dampfdichte des Allylcyanats hat uns gestattet, die obige Formel zu controliren.

Der Versuch ergab :

Lufttemperatur	12°
Temperatur des Dampfes	152°
Gewichtsüberschufs des dampferfüllten über den lufterfüllten Ballon	0,386
Capacität des Ballons	292 CC.
Barometer	0,762 M.
Zurückbleibende Luft	0

Gewicht eines Liters Dampf 3,961
Experimentelles spec. Gewicht des Dampfes 3,045.

Indem man mit der gefundenen Dichte in das durch die Formel $C_8H_5NO_2$ repräsentirte Gewicht dividirt, erhält man den Quotienten $\frac{83}{3,045} = 27,25$.

Bei einer Condensation auf 4 Volume hätten 28,92 erhalten werden sollen. Es kann demnach kein Zweifel obwalten, dafs die bei den meisten organischen Verbindungen beobachtete Condensation auf 4 Volume auch für das Allylcyanat gültig ist.

Das theoretische specifische Gewicht des Allylcyanatdampfes ist $\frac{83}{28,92} = 2,87$.

Allylharnstoff. — Dieser Körper, dessen Darstellung bereits im vorhergehenden Abschnitt erwähnt worden ist, krystallisirt mit grofser Leichtigkeit aus Wasser sowohl, wie aus Alkohol. Bildungsweise und Verhalten characterisiren ihn als einen wahren Harnstoff, dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_8H_8N_2O_2 = C_6H_5, C_2NO_2, NH_3$ ausgedrückt wird. Dies ist Thiosinamin, dessen Schwefel durch eine äquivalente Menge Sauerstoff vertreten ist.

I. 0,320 Grm. Substanz gaben 0,561 Grm. Kohlensäure und 0,234 Grm. Wasser.

II. 0,275 Grm. Substanz gaben 66 CC. Stickstoff bei einer Temperatur von 17° und einem Druck von 0,759 M.

	Theorie	Versuch I.	Versuch II.
8 Aeq. Kohlenstoff . . .	48	47,81	—
8 „ Wasserstoff . . .	8	8,11	—
2 „ Stickstoff	28	—	27,86
2 „ Sauerstoff . . .	16	—	—
1 „ Allylharnstoff . .	100.		

Aethylallylharnstoff. — Läfst man anstatt des Ammoniaks Aethylamin auf das Allylcyanat einwirken, so beobachtet man vollkommen analoge Erscheinungen. — Der in schönen Prismen krystallisirende Aethylallylharnstoff enthält : $C_{12}H_{12}N_2O_2 = C_4H_5, C_6H_5, C_2NO_2, NH_2$.

0,500 Grm. Substanz gaben 1,029 Grm. Kohlensäure und 0,417 Grm. Wasser.

			Theorie		Versuch
12	Aeq.	Kohlenstoff	72	56,25	56,12
12	„	Wasserstoff	12	9,37	9,25
2	„	Stickstoff	28	21,95	—
2	„	Sauerstoff	16	12,43	—
1	„	Aethylallylharnstoff	128	100,00.	

Die Einwirkung des Methylamins, des Amylamins und des Anilins auf das Allylcyanat hat uns ganz analoge Verbindungen geliefert. Wir haben diese Producte nicht analysirt, allein ihre Eigenschaften, denen der vorherbeschriebenen vollkommen ähnlich, und ihre Bildungsweise, können über ihre Zusammensetzung keinen Zweifel lassen. Alle diese Verbindungen gehören zu den zusammengesetzten Harnstoffen, welche besonders von Herrn **Wurtz** mit so schönem Erfolg studirt worden sind.

Diallylharnstoff (Sinapolin). — Erwärmt man das Allylcyanat mit Wasser, so wird es allmälig butterartig und erstarrt endlich vollkommen. Das unter diesen Bedingungen erhaltene Product besitzt alle Eigenschaften des Sinapolins, welches sich, wie man weifs, durch die Einwirkung des Bleioxydhydrats auf Senföl bildet und nichts anderes als Diallylharnstoff ($C_{14}H_{12}N_2O_2 = 2\ C_6H_5, C_2NO_2, NH_2$) ist. Die Eigenschaften der aus dem cyansauren Allyl entstehenden Verbindung stimmen so vollständig mit denen des Sinapolins überein, ihre Bildungsweise ist der des von Herrn **Wurtz** erhaltenen Dimethyl- und Diäthylharnstoffs so vollkommen analog,

dafs wir es nicht für nöthig gehalten haben, eine Analyse damit anzustellen.

Der Diallylharnstoff bildet sich gleichfalls stets in beträchtlicher Menge, wenn man das Allylcyanat mit wässeriger Kalilösung behandelt, um dasselbe in ähnlicher Weise wie das Aethylcyanat in eine Aminbase zu verwandeln. Wenn man diese Reaction nicht zu weit gehen läfst, so erstarrt die auf der Kalilösung schwimmende ölige Schichte beim Erkalten zu einer festen Krystallmasse, welche nach dem Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren reines Sinapolin darstellt. Erhitzt man weiter, so verschwindet das Sinapolin wieder völlig, und man behält zuletzt nichts als einen Rückstand von kohlensaurem Kalium und ein stark alkalisches Destillat, welches verschiedene Basen enthält.

Die Bildung des Sinapolins durch Einwirkung des Wassers auf das Allylcyanat veranschaulicht sich durch folgende Gleichung :

$$\underbrace{2\,(C_8H_5NO_2)}_{\text{Allylcyanat}} + 2\,HO = 2\,CO_2 + \underbrace{C_{14}H_{12}N_2O_2}_{\text{Diallylharnstoff = Sinapolin}}$$

Allylamin. — Allylcyanat mit concentrirter Kalilauge längere Zeit gekocht verwandelt sich wie gesagt zuletzt vollständig in Kohlensäure, welche durch das Kali fixirt wird, und in ein Gemenge flüchtiger Basen, welche man zweckmäfsig in einem Ballon, der etwas Chlorwasserstoffsäure enthält, condensirt.

Man erhält eine Salzlösung, welche beim Abdampfen krystallisirt. Diese Krystallmasse ist stets ein Gemenge, dessen Bestandtheile ihrem Gewichte und ihrer Natur nach veränderlich sind. Kali scheidet daraus in Wasser lösliche Basen und unlösliche basische Oele, deren Siedepunkt bis über 180° steigt. Die Destillation der in Freiheit gesetzten Basen scheint eine weitere Umbildung zu veranlassen.

Wir sind nicht im Stande gewesen, die Natur dieses Gemenges mit Schärfe zu ermitteln, allein wir haben gefunden, dafs es, wie zu erwarten stand, stets eine Base in beträchtlicher Menge enthält, welche zu dem Allylalkohol in derselben Beziehung steht, wie das Aethylamin zu dem gewöhnlichen Alkohol. Die Bildungsweise dieser Base, welche wir Allylamin nennen, ist der des Aethylamins aus dem Aethylcyanat vollkommen analog :

$$\underbrace{C_6H_5NO_2}_{\text{Aethylcyanat}} + 2\,(KO,\,HO) = 2KCO_2 + \underbrace{C_4H_7N}_{\text{Aethylamin}}$$

$$\underbrace{C_8H_5NO_2}_{\text{Allylcyanat}} + 2\,(KO,\,HO) = 2KCO_2 + \underbrace{C_6H_7N}_{\text{Allylamin.}}$$

Allein, wie bereits erwähnt, die Umbildung des Allylcyanats erfolgt nicht mit derselben Präcision, welche man bei der Zersetzung der entsprechenden Verbindungen in der Aethyl- und Methylreihe beobachtet. Da es unmöglich schien, das Gemenge durch fractionirte Destillation zu scheiden, so mufsten wir uns begnügen, die Gegenwart des Allylamins durch die Analyse des Platinsalzes zu fixiren.

Allylamin. — Versetzt man die chlorwasserstoffsaure Lösung der durch Zersetzung des Allylcyanats erhaltenen Basen mit Platinchlorid, so fällt meist ein blafsgelber Niederschlag und das Filtrat liefert beim Abdampfen prachtvolle Krystallnadeln eines tief orangerothen Platinsalzes. Der blafsgelbe Niederschlag *) wechselt in Menge und Zusammensetzung,

---

*) Dieser Niederschlag scheint ein veränderliches Gemenge von Ammonium- und Methylammonium-Platinchlorid zu sein. Unter andern wurden folgende Platinprocente erhalten :

I.	0,3405	Grm.	Platinsalz	gaben	0,1485	Grm. Platin.
II.	0,26375	"	"	"	0,115	" "
III.	0,2945	"	"	"	0,125	" "
IV.	0,3210	"	"	"	0,1357	" "
V.	0,3345	"	"	"	0,1412	" "

allein das orangerothe Salz ist ein wohl characterisirter Körper von constanter Zusammensetzung. Die Analyse dieses Salzes, das in Wasser löslich ist und sich umkrystallisiren läfst, hat uns folgende Resultate gegeben :

I. 0,467 Grm. Platinsalz gaben 0,216 Grm. Kohlensäure und 0,129 Grm. Wasser.

II. 0,219 Grm. Platinsalz gaben 0,082 Grm. Platin.

III. 0,272 Grm. Platinsalz gaben 0,102 Grm. Platin.

IV. 0,308 Grm. Platinsalz gaben 0,1155 Grm. Platin.

V. 0,2725 Grm. Platinsalz gaben 0,1025 Grm. Platin.

VI. 0,099 Grm. Platinsalz gaben 0,03725 Grm. Platin.

Procente, welche diesen Versuchszahlen entsprechen :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff	12,61	—	—	—	—	—
Wasserstoff	3,07	—	—	—	—	—
Platin	—	37,44	37,5	37,5	37,61	37,62.

Die Formel des Allylamin-Platinchlorids :

$$C_6H_7N, HCl, PtCl_2 = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N, HCl, PtCl_2 \text{ verlangt :}$$

			Theorie	
6	Aeq.	Kohlenstoff	36	13,68
8	„	Wasserstoff	8	3,05
1	„	Stickstoff	14	5,31
3	„	Chlor	106,5	40,46
1	„	Platin	98,7	37,50
1	Aeq.	Allylamin-Platinchlorid	263,2	100,00.

VI. 0,2205 Grm. Platinsalz gaben 0,0927 Grm. Platin.
VII. 0,2970 „ „ „ 0,1240 „ „

Procente :

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
43,61	43,60	42,44	42,27	42,21	42,06	41,75.

Das Ammonium-Platinchlorid enthält 44,22 pC. Platin. Das Methylammoniumsalz 41,68 pC.

Derselbe Körper bildet sich auch bei der Einwirkung des Ammoniaks auf das Jodallyl. Destillirt man das Product dieser Einwirkung mit Kali, so entwickelt sich Ammoniak. Am Ende der Operation geht eine alkalische Flüssigkeit über, auf welcher klare basische Oeltröpfchen schwimmen, die aber kein Ammoniak mehr enthält. Sättigt man das basische Wasser sammt dem Oel mit Chlorwasserstoffsäure und versetzt die Lösung mit Platinchlorid, so erhält man beim Abdampfen tiefgelbe Krystallnadeln, welche nichts anderes als Allylamin-Platinchlorid sind.

0,183 Grm. Platinsalz gaben 0,0685 Grm. = 37,43 pC. Platin.

Diallylamin. — Unreines Allylamin, auf einem der beschriebenen Wege erhalten, mit einer neuen Quantität Jodallyl digerirt, verwandelt sich von Neuem in ein Krystallgemenge von Jodwasserstoffsäure-Salzen.

Man kann mit Sicherheit annehmen, dafs diese Krystallmasse jodwasserstoffsaures Diallylamin enthält, allein es hätte aufserordentlicher Quantitäten von Substanz bedurft, um das Diallylamin aus diesem complexen Gemenge zu scheiden. Wir haben uns daher begnügt, experimentell die Existenz des Triallylamins und des Tetrallylamins nachzuweisen.

Triallylamin. — Das Tetrallylammoniumoxyd, das wir sogleich erwähnen werden, zerlegt sich, dem Einflufs der Wärme ausgesetzt, unter Entwickelung eines basischen Oeles. Der Versuch wurde nicht in hinreichendem Mafsstabe angestellt, um die complementären Producte zu studiren. Die vollkommene Analogie der Tetrallylverbindung mit dem entsprechenden Körper der Aethylreihe konnte über die Natur ihres basischen Zersetzungsproducts keinen Zweifel lassen. Das basische Oel mufste in der That das Triallylamin sein, und der Versuch hat diese Voraussetzung vollkommen bestätigt. Mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt und mit Platin-

chlorid versetzt liefert dieses Oel ein blafsgelbes Platinsalz, dessen Analyse zu folgenden Resultaten geführt hat.

0,1815 Grm. Platinsalz gaben 0,0515 Grm. Platin.

Die Formel des Triallylammonium-Platinchlorid :

$$C_{18}H_{15}N, HCl, PtCl_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\} N, HCl, PtCl_2 \text{ erheischt :}$$

		Theorie		Versuch
18 Aeq.	Kohlenstoff	108	31,47	—
16 „	Wasserstoff	16	4,66	—
1 „	Stickstoff	14	4,08	—
3 „	Chlor	106,5	31,03	—
1 „	Platin	98,7	28,76	28,37
1 „	Platinsalz	343,2	100,00.	

Tetrallylammoniumoxyd. — Das Hauptproduct der Einwirkung des Ammoniaks auf das Jodallyl ist eine prachtvoll krystallisirte Substanz, welche sich aus der Lösung beim Abdampfen ausscheidet.

Wir haben diese Reaction Anfangs in zugeschmolzenen Röhren vorgenommen, allein es ist diefs nicht nöthig, denn das Jodallyl wird selbst von einer wässerigen Ammoniaklösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Leichtigkeit angegriffen. Nach mehrtägigem Contact hat sich eine beträchtliche Menge gelöst und die rückständige Schichte ist nicht selten krystallinisch erstarrt. Hat die wässerige Lösung nichts abgesetzt, so braucht man nur concentrirte Kalilauge zuzusetzen, worauf sich alsbald eine Oelschichte ausscheidet, die nach wenigen Augenblicken zur festen Krystallmasse wird.

Diese Krystalle sind das Tetrallylammoniumjodid, welches den entsprechenden Gliedern der Methyl- und Aethylreihe ähnlich, in starker Kalilauge unlöslich ist. Man erhält diesen Körper rein, wenn man ihn der Luft aussetzt, bis sich das anhängende Kali in Carbonat verwandelt hat, und alsdann aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Bei der Analyse haben 0,3805 Grm. der Jodverbindung 0,2905 Grm. Jodsilber gegeben.

Der Formel :

$$C_{24}H_{20}NJ = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} NJ$$

entsprechen folgende Werthe :

	Theorie		Versuch
24 Aeq. Kohlenstoff	144	47,20	—
20 „ Wasserstoff	20	6,55	—
1 „ Stickstoff	14	4,59	—
1 „ Jod	127,1	41,66	41,26
1 „ Tetrallylammoniumjodid	305,1	100,00.	

Das Jodid verwandelt sich bei der Behandlung mit Silberoxyd leicht in das entsprechende Oxyd. Es ist diefs eine stark alkalische Flüssigkeit, welche sämmtliche Eigenschaften der Teträthylbase besitzt.

Mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt und mit Platinchlorid versetzt liefert diese Flüssigkeit ein blafsgelbes Platinsalz, dessen Analyse folgende Resultate ergeben hat :

I. 0,21 Grm. Platinsalz gaben 0,288 Grm. Kohlensäure und 0,0987 Grm. Wasser.

II. 0,311 Grm. Platinsalz gaben 0,0805 Grm. Platin.

Formel :

$$C_{24}H_{20}NCl, PtCl_2 = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} NCl, PtCl_2.$$

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
24 Aeq. Kohlenstoff	144	37,57	37,40	—
20 „ Wasserstoff	20	5,24	5,19	—
1 „ Stickstoff	14	3,65	—	—
3 „ Chlor	106,5	27,79	—	—
1 „ Platin	98,7	25,75	—	25,88
1 „ Tetrallylammonium-Platinchlorid . . .	383,2	100,00.		

Die Untersuchung der Allylamine läfst viel zu wünschen übrig. Wir haben diese Verbindungen nicht hinreichend von einander zu trennen vermocht, um ihre physikalischen Eigenschaften mit Schärfe präcisiren zu können. Unsere Versuche zeigen indessen in der Allylreihe die Existenz von vier Verbindungen, welche denen der Aethylreihe entsprechen.

Tetrallylarseniumjodid. — Das Jodallyl wirkt auf das Arsenkalium, allein mit geringerer Heftigkeit als das Jodäthyl. Es bilden sich verschiedene flüssige, äufserst übelriechende Producte von allmälig steigendem Siedepunkt, so dafs wir auf eine Scheidung verzichten mufsten. Aufserdem erhält man eine feste Krystallmasse, welche offenbar nichts anderes ist, als Tetrallylammoniumjodid, in dem der Stickstoff durch Arsen vertreten ist : $(C_6H_5)_4AsJ$.

Ueberblickt man die in vorstehender Abhandlung niedergelegten Resultate, so ergiebt sich, dafs das dem ölbildenden Gas homologe Propylen einen einsäurigen Alkohol liefert, welcher zu diesem Kohlenwasserstoffe in derselben Beziehung steht, wie der Methylalkohol zu dem Grubengas, und der Benzoëalkohol zu dem Toluol.

Die Kohlenwasserstoffe, welche dem Grubengas homolog und analog sind, die Homologen des ölbildenden Gases und wahrscheinlich sehr viele andere Kohlenwasserstoffe lassen sich demnach als Ausgangspunkte von einsäurigen Alkoholen und aller ihrer Abkömmlinge betrachten. Alle diese Alkohole bilden sich durch Fixirung von 2 Aeq. Sauerstoff, welche sich allerdings noch nicht direct, sondern nur durch eine Reihe von Substitutionsprocessen bewerkstelligen läfst :

$$\underbrace{C_2H_4}_{\text{Grubengas}} + O_2 = \underbrace{C_2H_4O_2}_{\text{Methylalkohol}}$$

$$\underbrace{C_{14}H_8}_{\text{Toluol}} + O_2 = \underbrace{C_{14}H_8O_2}_{\text{Benzoëalkohol}}$$

$$\underbrace{C_6H_6}_{\text{Propylen}} + O_2 = \underbrace{C_6H_6O_2}_{\text{Allylalkohol.}}$$

Das ölbildende Gas und seine Homologen gehen noch durch eine andere Reaction in Alkohole über, welche auf die Homologen des Grubengases noch nicht angewendet worden ist. Man weifs in der That durch die schönen Versuche des Herrn Berthelot, dafs sich das Aethylen und seine Homologen durch Fixirung von 2 Aeq. Wasser gleichfalls in einsäurige Alkohole verwandeln. Das Aethylen liefert unter diesen Bedingungen den gewöhnlichen Weinalkohol, das Propylen den Propylalkohol.

$$\underbrace{C_4H_4}_{\text{Aethylen}} + 2\,HO = \underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Aethylalkohol}}$$

$$\underbrace{C_6H_6}_{\text{Propylen}} + 2\,HO = \underbrace{C_6H_8O_2}_{\text{Propylalkohol.}}$$

Dem ölbildenden Gase, so wie jedem seiner Homologen entsprechen demnach *zwei* einsäurige Alkohole, welche in den hauptsächlichen Beziehungen einander ähnlich, sich dennoch durch abweichende Neigungen von einander unterscheiden. Die Alkohole, welche durch Wasserfixirung entstehen, wie der gewöhnliche Weinalkohol, sind seit langer Zeit genau bekannt und die gründliche Erforschung ihrer zahllosen Abkömmlinge, welche das letzte Vierteljahrhundert bezeichnet, ist von dem glücklichsten Einflufs auf die Entwickelung der organischen Chemie gewesen. Fast unbekannt dagegen sind die Alkohole, welche sich aus Kohlenwasserstoffen durch Sauerstofffixirung bilden. Die Geschichte des Allylalkohols, welche wir auf den vorstehenden Blättern skizzirt haben, und zu welcher auch von anderer Seite, namentlich von den

Herren **Berthelot** und **de Luca** und von Herrn **Zinin** in der letzten Zeit wichtige Beiträge geliefert worden sind, beginnt auch über die zweite Alkoholgruppe Licht zu verbreiten und werden schon aus diesem Grunde das Interesse der Chemiker beanspruchen, selbst wenn sie nicht die Stellung einiger sehr interessanter Naturproducte, des Senf- und des Knoblauchöls, in dem System der organischen Verbindungen präcisirt hätte, welche man bis jetzt nicht im Stande war, um einen ähnlichen Mittelpunkt zu gruppiren.

Es ist wahrscheinlich, dafs man durch geeignete Behandlung der dem Propylen homologen Kohlenwasserstoffe eine Reihe dem Allylalkohol homologer Alkohole erzeugen wird. Wir haben unter anderem gefunden, dafs das Bromamylen $C_{10}H_{9}Br$ mit cyansaurem Silber destillirt eine Flüssigkeit von thränenreizendem Geruch liefert, welche sich, dem Aethyl- und Allyl-Cyanat ähnlich, mit Ammoniak zu einem krystallisirbaren Harnstoff verbindet. Dieser letztere endlich zerfällt unter dem Einflusse der Alkalien in ein Basengemenge, worin sich der Körper $C_{10}H_{11}N$ erkennen läfst.

Der Allylalkohol, dessen Eigenschaften und Beziehungen wir im Vorstehenden zu zeigen versucht haben, ist das dritte Glied einer Alkoholreihe, welche durch die allgemeine Formel $C_{2n}H_{2n}O_{2}$ dargestellt werden kann.

Man kennt in der That eine Reihe homologer Säuren, welche zu der Essigsäure und ihren Homologen in demselben Zusammensetzungsverhältnifs stehen, wie die Glieder der gedachten Alkoholreihe zu den Alkoholen, welche mit dem Methyl- und Aethylalkohol beginnen. Die Angelicasäure und die Oelsäure sind aufser der Acrylsäure bis jetzt die best bekannten Glieder dieser Reihe. Das Allylcyanür, das sich bei der gegenseitigen Einwirkung des Jodallyls und des Cyansilbers bildet, welches wir indefs noch nicht im Zustande hinlänglicher Reinheit gewonnen haben, um es analysiren zu

können, könnte sich mit Kalihydrat erwärmt in eine der Acrylsäure homologe Säure verwandeln, gerade wie das Cyanpropyl in Buttersäure übergeht.

Wir schliefsen diese Abhandlung mit einer Uebersicht der beiden Alkoholreihen und der zugehörigen Säuren.

Alkoholgruppe		*Säuregruppe*	
$C_2H_4O_2$ Methylalkohol.	$C_2H_2O_2$	$C_2H_2O_4$ Ameisensäure.	$C_2\ O_4$
$C_4H_6O_2$ Aethylalkohol.	$C_4H_4O_2$	$C_4H_4O_4$ Essigsäure.	$C_4H_2O_4$
$C_6H_8O_2$ Propylalkohol.	$C_6H_6O_2$ *Allylalkohol.*	$C_6H_6O_4$ Propionsäure.	$C_6H_4O_4$ Acrylsäure.
$C_8H_{10}O_2$ Butylalkohol.	$C_8H_8O_2$	$C_8H_8O_4$ Buttersäure.	$C_8H_6O_4$
$C_{10}H_{12}O_2$ Amylalkohol.	$C_{10}H_{10}O_2$	$C_{10}H_{10}O_4$ Valeriansäure.	$C_{10}H_8O_4$ Angelicasäure.
$C_{12}H_{14}O_2$ Caproylalkohol.	$C_{12}H_{12}O_2$	$C_{12}H_{12}O_4$ Capronsäure.	$C_{12}H_{10}O_4$
$C_{14}H_{16}O_2$	$C_{14}H_{14}O_2$	$C_{14}H_{14}O_4$ Oenanthylsäure.	$C_{14}H_{12}O_4$
$C_{16}H_{18}O_2$ Caprylalkohol.	$C_{16}H_{16}O_2$	$C_{16}H_{16}O_4$ Caprylsäure.	$C_{16}H_{14}O_4$
—	—	—	—
—	—	—	—
$C_{36}H_{38}O_2$	$C_{36}H_{36}O_2$	$C_{36}H_{36}O_4$ Stearinsäure.	$C_{36}H_{34}O_4$ Oelsäure.

Ein Blick auf die Tabelle zeigt, wie selten bis jetzt die Repräsentanten der Alkohole $C_{2n}H_{2n}O_2$ und der Säuren $C_{2n}H_{2n-2}O_4$ sind. Der Fortschritt der Wissenschaft wird die zahlreichen Lücken schnell ausfüllen.

Wir sind überdiefs bereits mit einer Gruppe von Verbindungen bekannt, welche mit den bezeichneten Körperklassen in engster Beziehung stehen. Der Zimmtalkohol und die Zimmtsäure gehören in der That zwei Reihen an, welche zu den aromatischen Alkoholen und Säuren in demselben

Zusammensetzungsverhältnifs stehen, wie der Allylalkohol und die Acrylsäure mit ihren Homologen zu den Alkoholen und Säuren der fetten Körper :

Alkohole		*Säuren*	
$C_{14}H_8O_2$ Benzoëalkohol.	$C_{14}H_6O_2$	$C_{14}H_6O_4$ Benzoësäure.	$C_{14}H_4O_4$
$C_{16}H_{10}O_2$	$C_{16}H_8O_2$	$C_{16}H_8O_4$ Toluylsäure.	$C_{16}H_6O_4$
$C_{18}H_{12}O_2$	$C_{18}H_{10}O_2$ Zimmtalkohol.	$C_{18}H_{10}O_4$	$C_{18}H_8O_4$ Zimmtsäure.
$C_{20}H_{14}O_2$	$C_{20}H_{12}O_2$	$C_{20}H_{12}O_4$	$C_{20}H_{10}O_4$.

Die Zusammenstellung zeigt, wie viele Körper auch in dieser Richtung noch aufzufinden sind. Die Zimmtsäure enthält 2 Aeq. Wasserstoff weniger als die noch unbekannte Säure $C_{18}H_{10}O_4$, welche man zwischen der Toluylsäure und Cuminsäure entdecken wird; sie nimmt dieser Säure gegenüber denselben Rang ein, welche der Acrylsäure im Verhältnifs zu der Propionsäure zukommt.

Die Säuren, welche der Acrylgruppe angehören, haben die gemeinschaftliche Eigenschaft, 2 Aeq. Wasser und 2 Aeq. Sauerstoff zu fixiren und sich in Essigsäure und eine homologe Säure zu verwandeln :

$$C_{2n}H_{2n-2}O_4 + 2\,HO + O_2 = C_4H_4O_4 + C_{2n-4}H_{2n-4}O_4.$$

Unter dem Einflusse des Kalihydrats bei einer Temperatur von etwa 200° verwandeln sich die Acrylsäure, die Angelicasäure und die Oelsäure einerseits in Essigsäure und andererseits in Ameisensäure, Propionsäure und Aethalsäure. Die Zimmtsäure erleidet unter dem Einflufs des schmelzenden Kali's eine ganz analoge Umbildung; indem sie 2 Aeq. Wasser und 2 Aeq. Sauerstoff assimilirt, spaltet sie sich in Essigsäure und Benzoësäure.

Zum Schlusse sei Herrn A. Church für die werthvolle Hülfe gedankt, welche er uns bei der Ausführung dieser Arbeit geleistet.

Ueber das Tricapronylamin *);

von Dr. *T. Petersen.*

Vor Kurzem haben Dr. Göfsmann und ich über eine aus dem sauren schwefligsauren Oenantholammoniak beim Erhitzen mit Kalkhydrat erhaltene flüchtige flüssige Base, welche wir als Tricapronylamin bezeichneten, berichtet. Jenen Mittheilungen wird hier noch Einiges hinzugefügt.

Das saure schwefligsaure Oenantholammoniak wird am vortheilhaftesten in kleinen Portionen von etwa 15 Grm. mit 3 Theilen Aetzkalk und 1 Theil Kalkhydrat erhitzt und die Temperatur möglichst schnell zur geeigneten Höhe gebracht; die mit Lehm beschlagene Retorte wurde daher gleich mit glühenden Kohlen umgeben. Wird in der Mischung der Gehalt an Aetzkalk vermehrt, so wird viel Ammoniak entwickelt und harzige Kohlenwasserstoffe gehen reichlich über; wird aber zu viel Kalkhydrat angewandt, so tritt die Oxydation und Zersetzung des Aldehyds nicht vollständig ein, man findet vielmehr noch Oenanthol und auch etwas Oenanthylsäure. Sobald braune harzige Tropfen im Destillate erschienen, wurde die Destillation unterbrochen. Das übergegangene gelbe oder braune Oel wurde mehrmals im Wasserstoffstrome rectificirt, so lange es noch eine hellere Farbe annahm.

Die Analyse lieferte folgende Resultate :

I. 0,147 Grm. gaben 0,4435 Grm. C̈ und 0,177 Grm. Ḣ.
II. 0,163 „ „ 0,484 „ C̈ „ 0,208 „ Ḣ.
III. 0,082 „ „ 0,244 „ C̈ „ 0,103 „ Ḣ.
IV. 0,1265 „ „ 0,1015 „ Platinsalmiak und 0,0445 Grm. Platin.

---

*) Diefs und das Folgende aus der Inauguraldissertation. Göttingen 1857.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.
C_{36}	80,3	81,49	80,98	81,196	—
H_{39}	14,49	13,33	14,177	13,956	—
N	5,21	—	—	—	5,022
	100,00.				

Die Darstellung der Base ist aber noch auf einem anderen Wege gelungen, nämlich durch Erhitzen des sauren schwefligsauren Oenantholammoniaks in einer zugeschmolzenen Glasröhre. Als die Temperatur des Oelbades einige Zeit 260 bis 270° betragen hatte, war die Verbindung gänzlich zersetzt worden. Schwefelsaures Ammoniak war gebildet und Schwefel abgeschieden worden, ein Theil der schwefligen Säure unzersetzt geblieben und etwas Kohlensäure entstanden. Daneben war eine ölige Flüssigkeit vorhanden, welche mit ein wenig Aetzkali der Destillation unterworfen wurde. Die so erhaltene blafsgelbe Flüssigkeit zeigte alle Eigenschaften der beschriebenen Base.

Bei dieser Darstellungsweise bleibt ein Theil des Aldehyds unzersetzt, eine gröfsere Menge Ammoniak verbindet sich mit der vorhandenen Säure; jedoch wird bei vorsichtigem und nicht zu langem Erhitzen sogleich ein reineres Product erzeugt, als bei der Behandlung mit Kalk.

Tricapronyläthylammoniumjodür $C_{36}H_{39}$, C_4H_5, N, I. — Die Substitution mit der Jodverbindung eines Alkoholradicals mufste über die Formel der Base entscheiden. Zu dem Ende wurden mehrere Portionen reiner Base mit überschüssigem entwässertem Jodäthyl, worin der Körper mit der gröfsten Leichtigkeit löslich ist, eingeschlossen und im Wasserbade auf 100° erwärmt. Am zweiten Tage der Einwirkung hatte die Flüssigkeit eine dunkelrothe Farbe angenommen und wurde darauf nicht weiter verändert. Bei gewöhnlicher Temperatur fand die Einwirkung allmälig statt und es waren

mehrere Wochen zu deren Vollendung nöthig. Das überschüssige Jodäthyl wurde unter der Luftpumpe möglichst abgedunstet und die rückständige Masse noch einige Zeit gelinde erwärmt, bis sich kein Jodäthyl mehr verflüchtigte.

Die Verbindung, welche neutral reagirte, stellte bei gewöhnlicher Temperatur eine dicke kirschrothe Flüssigkeit dar, welche, auf 30 bis 40° erwärmt, wieder leicht flüssig wurde, sich in Alkohol und Aether leicht löste und beim Erwärmen über 120° langsam Joddämpfe ausgab.

Durch Wegnahme des Jods und Zufügung von Salzsäure und Platinchlorid konnte nur ein zur Analyse nicht geeignetes Harz erhalten werden.

Die Analyse der Jodverbindung ergab :

I. 0,2135 Grm. gaben 0,4515 Grm. $\ddot{C}$ und 0,188 Grm. $\dot{H}$.

II. 0,291 Grm., in Alkohol gelöst und mit Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gefällt, gaben 0,157 Grm. Jodsilber, entsprechend 0,085 Grm. Jod.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C_{40}	56,52	57,674	—
H_{44}	10,35	9,835	—
N	3,29	—	—
I	29,84	—	29,236
	100,00.		

Durch die Behandlung mit Jodäthyl war die Jodverbindung der Ammoniumbase

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_{13} \\ C_{12}H_{13} \\ C_{12}H_{13} \\ C_4\ H_5 \end{matrix}\right\} N$$

entstanden und somit bewiesen, dafs die Base $C_{36}H_{39}N$ eine Nitrilbase, dafs sie als $\left.\begin{matrix} C_{12}H_{13} \\ C_{12}H_{13} \\ C_{12}H_{13} \end{matrix}\right\} N$, d. h. als Tricapronylamin zu betrachten ist.

Die Verbindungen des Tricapronylamins sind zerfliefslich und bilden ölige oder syrupförmige Massen, welche theils leichter, theils schwerer wie Wasser sind.

Salzsaures Tricapronylamin $C_{36}H_{39}N$, HCl. — Wird die alkoholische Lösung der Base mit Salzsäure versetzt, so trübt sich die Flüssigkeit, nimmt eine rothe Farbe an und setzt an der Oberfläche ölige Tropfen ab, welche sich allmälig in ein dickes braunes Harz verwandeln. Dieser Körper, das salzsaure Tricapronylamin, ist in Wasser wenig löslich, leicht in Alkohol und Aether, konnte aber auf keine Weise fest erhalten werden. Um eine möglichst reine Verbindung zu gewinnen, wurde die im Wasserstoffstrome rectificirte Base in einem Liebig'schen Kugelapparate aufgefangen und sogleich einem Strome wohlgetrockneten Salzsäuregases ausgesetzt. Die zutretende Luft wurde hierbei durch ein Chlorcalciumrohr getrocknet. Die Einwirkung des salzsauren Gases war lebhaft, die Masse wurde bedeutend erwärmt und nahm eine dunkelrothe Farbe an. Das überschüssige salzsaure Gas wurde darauf durch Wasserstoffgas verdrängt, wobei zuletzt der Apparat gelinde erwärmt wurde, so lange, bis sich keine saure Reaction mehr zu erkennen gab.

Die Analyse der so erhaltenen Verbindung ergab :

I. 0,208 Grm. lieferten 0,139 Grm. Platinsalmiak und 0,0615 Grm. Platin.

II. 0,268 Grm., in Alkohol gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, lieferten 0,115 Grm. AgCl, entsprechend 0,0298 Grm. Cl.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C_{36}	70,70	—	—
H_{40}	13,09	—	—
N	4,58	4,33	—
Cl	11,63	—	11,12
	100,00.		

Salzsaures Tricapronylamin-Platinchlorid $C_{36}H_{39}N$, HCl, $PtCl_2$. — Mischt man eine alkoholische Platinchloridlösung zur Lösung der salzsauren Base in Alkohol, so fällt im ersten Augenblick ein dicker gelber Niederschlag, welcher allmälig wieder verschwindet, während die Flüssigkeit eine dunkele Farbe annimmt und ein Harz sich absetzt. Die Lösungen wurden daher stärker mit Alkohol verdünnt, so dafs bei Hinzufügung des Platinchlorids nicht sogleich eine Fällung eintrat; darauf wurde unter dem Recipienten der Luftpumpe oder in einem vor Zutritt der Luft geschützten Raume über Schwefelsäure abgedunstet. Nach einiger Zeit hatten sich gelbe, durch ein braunes Harz verunreinigte Krystallmassen ausgeschieden. Dieselben wurden nur dadurch rein erhalten, dafs sie nach Entfernung der Mutterlauge mit wasserfreiem Aether, welcher die Unreinigkeiten aufnahm, übergossen wurden. So blieben gelbe Blättchen zurück, welche mit Aether gewaschen und getrocknet wurden.

Das reine Platindoppelsalz bildet seideglänzende gelbe oder orangerothe Blättchen. Es ist ziemlich leicht löslich in Wasser, besonders in heifsem, ebenso in gewöhnlichem Alkohol, schwerer in absolutem, dagegen fast unlöslich in Aether. Das unreine Salz, welches sich namentlich aus saurer Lösung harzförmig abscheidet, wird viel leichter vom Aether aufgenommen. Die Lösungen besitzen eine ausnehmend schöne violette Farbe. Werden die Krystalle über 200° erhitzt, so schwärzen sie sich und werden zersetzt; im reinen Zustande bleiben sie unverändert, doch tritt leicht eine Verharzung derselben ein, wenn sie mit Aether schlecht ausgewaschen waren.

Die Resultate der Analysen waren folgende :

I. 0,107 Grm. gaben 0,178 Grm. $\ddot{C}$ und 0,0795 Grm. $\dot{H}$.

II. 0,118 „ „ 0,1935 „ $\ddot{C}$ „ 0,0855 „ $\dot{H}$.

III. 0,138 Grm. gaben 0,029 Grm. Pt.
IV. 0,173 „ „ 0,036 „ Pt.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.
C_{36}	45,46	45,07	44,72	—	—
H_{40}	8,41	8,18	8,051	—	—
N	2,95	—	—	—	—
Cl_3	22,41	—	—	—	—
Pt	20,77	—	—	21,01	20,81
	100,00.				

Schwefelsaures Tricapronylamin. — Schwefelsäure scheidet aus der alkoholischen Lösung der Base ölige Tropfen ab, welche zu Boden sinken und das schwefelsaure Salz darstellen.

Quecksilberchloridverbindung. — Alkoholische Sublimatlösung scheidet in der salzsauren Lösung der Base ein Oel ab, schwerer wie Wasser. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether und in der ätherischen Lösung bilden sich weifse, fadenziehende, an der Luft zerfliefsende Massen.

Ueber das Bimethylamin;

von *Demselben.*

Die bei der Bildung des Tricapronylamins erfolgte Zersetzung war einfach die gewesen, dafs 2 Atome Kohlenstoff des Oenanthols sich zu Kohlensäure oxydirt und 3 Atome des so entstandenen Capronylradicals mit 1 Atom Ammoniak die Base geliefert hatten. Wenn auch andere Aldehyde unter ähnlichen Bedingungen sich so verhielten, so mufste diese Zersetzungserscheinung bedeutend an Interesse gewinnen.

Göfsmann hat bekanntlich aus dem sauren schwefligsauren Aldehydammoniak eine flüchtige Aminbase erhalten, von welcher blofs die salzsaure Verbindung untersucht worden, welche die Zusammensetzung des salzsauren Aethylamins besafs. Da nun Aethylamin und Bimethylamin dieselbe empirische Zusammensetzung besitzen, so konnte nur der Weg der Substitution Aufschlufs über die Formel geben, was auch auf Veranlassung von Dr. Göfsmann ausgeführt worden. Die Verbindung hat sich nun bei der näheren Untersuchung als Bimethylamin erwiesen. Göfsmann gewann die Base beim Erhitzen des sauren schwefligsauren Aldehydammoniaks mit dem Vierfachen eines Gemenges von Kalk und Kalkhydrat *) (er leitete das entwickelte Gas in verdünnte Salzsäure und trennte den Salmiak von der salzsauren Base durch ein Gemisch von Alkohol und Aether); wir haben in Gemeinschaft noch in zwei verschiedenen Fällen die Bildung aus dem sauren schwefligsauren Aldehydammoniak beobachtet und eine zugleich stattfindende Schwefelabscheidung und die Entstehung einer eigenthümlichen Schwefelverbindung, welche wir für Zweifach-Schwefeläthyl halten, näher untersucht.

Das schwefligsaure Doppelsalz wurde in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 140 bis 150° im Oelbade erhitzt. Die braun gewordene Masse wurde mit Wasser behandelt und mit wenig zugesetzter Salzsäure gekocht, bis sich der abgeschiedene Schwefel gut filtriren liefs. Während dieser Operation gingen nicht unbedeutende Mengen unveränderten Aldehyds weg, auch wurde dadurch ein wenig Kohlensäure in Freiheit gesetzt. Die vom Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit überschüssigem Alkali erwärmt und das entwickelte Gas in verdünnter Salzsäure aufgefangen. In der rück-

*) Diese Annalen XCI, 122.

ständigen alkalischen Flüssigkeit fand sich essigsaures Salz, woraus hervorgeht, dafs ein Theil des Aldehyds in Essigsäure verwandelt worden war. Die salzsaure Lösung wurde eingedampft und mittelst einer Mischung von absolutem Alkohol und Aether die salzsaure Base ausgezogen. Ein Theil der concentrirten salzsauren Lösung wurde sogleich mit Platinchlorid versetzt, um aus dem gefällten Salze die Menge der salzsauren Base bestimmen zu können.

0,4335 Grm. Platinsalz hinterliefsen 0,1855 Grm. Pt, entsprechend 42,768 pC. Platinsalmiak enthält 44,2 pC. Pt, das salzsaure Bimethylamin-Platinchlorid 39,3 pC. Also war etwa $^2/_3$ des Salzes Platinsalmiak gewesen.

Auch ist die Menge des abgeschiedenen Schwefels und der gebildeten Schwefelsäure bestimmt worden.

2,5 Grm. saures schwefligsaures Aldehydammoniak hatten 0,065 Grm. Schwefel abgeschieden. Durch Chlorbaryum wurden gefällt 1,255 Grm. schwefelsaurer Baryt, entsprechend 0,431 Grm. Schwefelsäure und 0,1723 Grm. Schwefel. Da in den angewandten 2,5 Grm. 0,64 Grm. Schwefel enthalten sind, entsprechend 1,28 Grm. schwefliger Säure, so waren 0,8054 Grm. schweflige Säure unzersetzt geblieben. Oder es waren aus 9 Atomen schwefliger Säure ungefähr 1 Atom Schwefel, 6 Atome schweflige Säure und 2 Atome Schwefelsäure erhalten worden.

Auch das saure schwefligsaure Ammoniak scheidet bei Luftabschlufs sowohl bei gewöhnlicher Temperatur allmälig (Gmelin's Handb., 5. Aufl. I, 879), als auch beim Erhitzen auf 140 bis 150° sehr rasch Schwefel aus. Die Bildung von unterschwefliger Säure, welche neuerdings hierbei hervorgehoben, ist daher sehr erklärlich.

Da bei der Darstellung der Base auf diese Art ein grofser Theil des Aldehyds der Zersetzung entgeht, so ist sie gewifs viel weniger vortheilhaft.

Bimethylbiäthylammoniumchlorür-Platinchlorid $C_{12}H_{16}NCl, PtCl_2$. — Das überschüssige Jodäthyl wurde im Wasserbade abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Silberoxydhydrat einige Zeit gelinde erwärmt. Nach Entfernung des Jodsilbers und des überschüssigen Silberoxyds, von welchem letzteren ein wenig gelöst worden, wurde mit Salzsäure neutralisirt und Platinchlorid hinzugefügt. Auf Zusatz desselben entstand in der verdünnten Lösung nur eine Trübung, nach der Concentration schieden sich jedoch säulen- und tafelförmige gelbliche Krystalle des Platinchloriddoppelsalzes aus, ziemlich leicht in Wasser löslich, schwer in Alkohol und Aether. In concentrirten Lösungen ist der mit Platinchlorid erzeugte Niederschlag orangegelb.

Die Analyse dieses Salzes ergab :

I. 0,105 Grm. Substanz lieferten 0,0902 Grm. $\overset{=}{C}$ und 0,0502 Grm. Wasser.

II. 0,127 Grm. hinterliefsen 0,041 Grm. Platin.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C_{12}	23,43	23,428	—
H_{16}	5,22	5,31	—
N	4,55	—	—
Cl_3	34,67	—	—
Pt	32,13	—	32,283
	100,00.		

Das Bimethylamin, dargestellt durch Kali aus dem salzsauren Salze, ist brennbar, besitzt einen sehr starken ammoniakalischen Geruch und ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig. Der Siedepunkt derselben scheint zwischen — 10 bis 15° zu liegen.

Salzsaures Bimethylamin C_4H_7N, HCl. — Dieser, früher als salzsaures Aethylamin betrachtete Körper bildet weifse, blätterig-krystallinische Massen, welche sehr hygroscopisch

und leicht schmelzbar sind. Er ist in Wasser leicht löslich, nicht viel schwerer in Alkohol, dagegen weit weniger in Aether.

Die Analyse von Göfsmann*) hatte ergeben :

1,12 Grm., längere Zeit bei + 100° getrocknet, gaben 1,95 Grm. Chlorsilber.

	berechnet	gefunden
C_4	29,45	—
H_8	9,82	—
N	17,18	—
Cl	43,55	43,0
	100,00.	

Salzsaures Bimethylamin-Platinchlorid $C_4H_7N, HCl, PtCl_2$. — Platinchlorid bewirkt in den Lösungen des salzsauren Bimethylamins einen gelben Niederschlag, welcher ziemlich schwer in Wasser, noch weniger in Alkohol und Aether löslich ist.

Die Analyse ergab :

I. 0,1615 Grm. hinterliefsen 0,064 Grm. Platin.

II. 0,183 Grm. hinterliefsen 0,072 Grm. Platin.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C_4	9,57	—	—
H_8	3,19	—	—
N	5,58	—	—
Cl_3	42,35	—	—
Pt	39,31	39,628	39,344
	100,00.		

So haben die Doppelverbindungen des Oenanthylaldehyds und des Acetylaldehyds mit dem zweifach - schwefligsauren Ammoniak die eine eine Nitrilbase und die andere eine Imidbase geliefert, und, obgleich beide Aldehyde ziemlich

*) Diese Annalen a. a. O.

entfernt von einander stehenden Gliedern der Fettsäurereihe angehören, eine übereinstimmende Zersetzung erlitten, da in jedem Falle aus dem Aldehyd und Ammoniak eine flüchtige Base gebildet wurde, in welcher das Alkoholradical der nächst niedrigeren Fettsäuregruppe nachgewiesen worden. Man darf hieraus den Schlufs ziehen, dafs andere Aldehyde derselben Gruppe sich ähnlich verhalten werden.

Mit der Untersuchung des Caprylaldehyds bin ich gegenwärtig beschäftigt.

Ueber eine Modification des sauren schwefligsauren Aldehydammoniaks;

Von *Demselben.*

Die von Redtenbacher dargestellte Verbindung des Aldehydammoniaks mit schwefliger Säure läfst sich bekanntlich nicht umkrystallisiren, und die Mutterlaugen dieses Salzes scheiden nur wenig Krystalle nach einiger Zeit noch aus, obgleich der Menge des angewandten Materials nach noch viel Salz darin vorhanden sein mufs. Die Darstellung eines anderen Salzes gelingt folgendermafsen :

Leitet man Ammoniakgas in die alkoholische und ätherische Auflösung des Aldehyds, so werden Krystalle von Aldehydammoniak ausgeschieden, welche, in der Flüssigkeit liegen gelassen, bald wieder zerfliefsen. Hierauf scheidet die Lösung kein Salz mehr aus, am Boden des Gefäfses lagert sich aber eine gelbe Schicht ab, das zerflossene Aldehydammoniak.

Diese ganze Flüssigkeit wurde zur Vertreibung des meisten Alkohols und Aethers in einem Kolben gelinde erwärmt,

wobei Essigsäure und Essigäther in geringer Menge entwickelt wurden. Die braun gewordene Lösung wurde darauf mit schwefliger Säure gesättigt, wobei sie wieder eine hellere Farbe annahm, aber keine feste Verbindung sich ausschied. Wurde nun aber ganz vorsichtig abgedampft, so entstanden Krystallkrusten eines etwas gelb gefärbten Salzes, welches durch Auswaschen mit Alkohol weifs erhalten wurde. Dieselbe Verbindung schied sich allmälig aus, wenn die Lösung lange Zeit hingestellt wurde. Dieser Körper besitzt die Zusammensetzung des sauren schwefligsauren Aldehydammoniaks.

Einmal schieden sich beim Einleiten der schwefligen Säure nadelförmige Krystalle aus, welche sich leicht verflüchtigen liefsen unter den von Liebig für den Metaldehyd angegebenen Erscheinungen; eine nähere Untersuchung war jedoch wegen zu geringer Menge nicht möglich.

Die erhaltene Verbindung bildete krystallinische Krusten, welche unter dem Mikroscop als Haufwerk kleiner Nadeln erschienen, und konnte umkrystallisirt werden. Bei der Behandlung mit einer Säure in der Wärme wurde Aldehyd und schweflige Säure entwickelt.

Die Resultate der Analysen waren :

I. 0,2395 Grm. gaben 0,163 Grm. $\ddot{C}$ und 0,126 Grm. $\dot{H}$.

II. 0,321 Grm. gaben 0,225 Grm. $\ddot{C}$.

III. 0,315 Grm. gaben 0,595 Grm. $Ba\ddot{S}$, entsprechend 0,0817 Grm. Schwefel.

IV. 0,3545 Grm. gaben 0,6645 Grm. $Ba\ddot{S}$, entsprechend 0,0912823 Grm. Schwefel.

V. 0,353 Grm. gaben 0,6205 Grm. Platinsalmiak und 0,2745 Grm. Pt.

VI. 0,6485 Grm. gaben 1,16 Grm. Platinsalmiak und 0,5083 Grm. Pt.

VII. 0,4025 Grm. gaben 0,705 Grm. Platinsalmiak und 0,3055 Grm. Pt.

VIII. 0,1985 Grm. gaben 0,224832 Grm. NH_3 durch Titriren.

	Berechnet	Gefunden							
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C_4	19,2	18,561	19,1	—	—	—	—	—	—
H_7	5,6	5,845	—	—	—	—	—	—	—
N	11,2	—	—	—	—	11,214	11,21	10,89	11,3
O_6	38,4	—	—	—	—	—	—	—	—
S_2	25,6	—	—	25,935	25,7	—	—	—	—
	100,00.								

Dieses Salz bleibt bei gewöhnlicher Temperatur auch beim Erhitzen auf 100° unverändert; es zersetzt sich erst, wenn es über 150° erhitzt wird. In Wasser ist es, namentlich in der Kälte, weit schwerer als das Redtenbacher'sche Salz löslich. Diese Eigenschaften, verbunden mit dem verschiedenen äufseren Ansehen und der Umkrystallisirbarkeit des neuen Salzes, stellen eine Reihe von Merkmalen dar, wodurch sich die beiden Verbindungen unterscheiden lassen.

Ueber reducirtes Mangan, Nickel, Kobalt, Chrom u. a.; nach *H. Sainte-Claire Deville*, *Brunner* und *Fremy*.

H. Sainte-Claire Deville*) hat die Vorrichtungen beschrieben, mittelst deren er gröfsere Massen von Substanzen sehr hohen Temperaturen aussetzen kann. Diese Vorrichtungen, für deren specielleres Verständnifs die von ihm seiner Abhandlung beigegebenen Zeichnungen nöthig sind,

*) Ann. chim. phys. [3] XLVI, 182.

bestehen in einer Gebläse-Lampe, in welcher Terpentinöldampf verbrannt wird, und namentlich in einem Gebläse-Ofen, in welchem zerkleinerte Coaksstückchen als Brennmaterial benutzt werden und welcher dadurch, dafs die Oberfläche des Brennmaterials möglichst vergröfsert und die Verbrennung auf einen verhältnifsmäfsig kleinen Raum beschränkt wird, ungemein hohe Temperaturen hervorbringen läfst. Es war defshalb auch nöthig, neue Materialien zur Verfertigung der Tiegel anzuwenden, welche diese Temperaturen aushalten können; die besten gewöhnlichen Schmelztiegel wurden in einem solchen Ofen flüssig wie Glas**). Deville verwendete Tiegel, die aus Aetzkalk gefertigt waren; ferner Tiegel, die aus einer Mischung von Thonerdehydrat und geglühter Thonerde oder Thonerde und Kalk angefertigt waren; oder Tiegel und Röhren aus der dichten Kohle, die sich in Gasretorten absetzt, welche Geräthschaften aus Kohle sich durch Glühen in einer Chloratmosphäre von Schwefel, Eisen, Kieselerde und Thonerde befreien liefsen.

Vermittelst solcher Geräthschaften hat Deville mehrere schwer-schmelzbare Substanzen geschmolzen und in diesem Zustande genauer untersucht.

Platin, in einem Kalktiegel geschmolzen, ist viel weicher und dehnbarer als das gewöhnliche, durch Zusammenschweifsen erhaltene Platin. Es ist auch in dünnen Schichten un-

---

**) Deville schreibt die Schmelzbarkeit der irdenen Tiegel auf Rechnung der Verunreinigungen, die in ihnen dem reinen Thon beigemengt sind. Reine Silicate von Thonerde, namentlich mit vorwaltender Basis, sind weit strengflüssiger. Auch reine Kieselerde ist nur schwer schmelzbar. Quarzsand liefs sich in dem von Deville beschriebenen Ofen in einem Graphittiegel schmelzen, auch Quarz in einem (in einen Kalktiegel eingesetzten) Kohletiegel, ohne indessen eigentlich zusammenzufliefsen. — Porcellan läfst sich in einem solchen Ofen vollständig zu einer emailartigen Masse schmelzen;

durchdringlich für Säuren und kann zur Darstellung von inwendig platin-plattirten Gefäfsen verwendet werden, in welchen mit Salpetersäure gearbeitet werden kann. Es scheint als dünnes Blech die Vereinigung von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas nicht zu bewirken. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt verflüchtigt sich das Platin sehr leicht. Im Kohletiegel schmilzt das Platin sehr leicht, aber dann enthält es Kohlenstoff und Silicium und ist sehr spröde.

Mangan stellte Deville in folgender Weise dar. Braunstein wurde mit der Hälfte seines Gewichts an Salmiak gemengt zum Rothglühen erhitzt, die Masse in Wasser gelöst, die dabei erhaltene, oft farblose Lösung mit überschüssiger Salpetersäure versetzt, in einer Porcellanschale zur Trockne abgedampft und der Rückstand in einem Platintiegel auf etwa 200° erhitzt, bis keine salpetrigen Dämpfe mehr entwichen. Das so erhaltene Manganhyperoxyd war nach andauerndem Digeriren mit heifser Salpetersäure und Auswaschen ganz rein. Es wurde zum Rothglühen erhitzt, der Glührückstand mit einer zur vollständigen Reduction nicht ganz zureichenden Menge Zuckerkohle gemischt und in einem Kalktiegel stark erhitzt; das Mangan war zu Einer Masse zusammengeschmolzen, welche von einer violettrothen krystallinischen Substanz, vielleicht CaO, Mn_2O_3, umgeben war. Das so dargestellte Mangan hat einen röthlichen Schimmer, wie Wismuth, ist leicht zerbrechlich, obgleich sehr hart; gepulvert zersetzt es, wie Regnault schon früher beobachtete, das Wasser schon bei einer Temperatur, welche die gewöhnliche kaum übersteigt.

Reines Chromoxyd wurde mit einer zur vollständigen Reduction unzureichenden Menge Kohle sehr hoher Temperatur ausgesetzt. Das *Chrom* schmolz, ohne indessen zu einer einzigen Masse zusammenzufliefsen, obgleich die Temperatur hoch genug war, um Platin zu schmelzen und selbst

zu verflüchtigen; das von Silicium und Kohle ganz reine Chrom scheint somit schwerer schmelzbar zu sein, als das Platin. Das durch Schmelzen erhaltene Chrom schneidet Glas, wie Diamant, und hat die Härte des Corunds; es wird bei gewöhnlicher Temperatur durch Salzsäure sehr leicht, durch verdünnte Schwefelsäure kaum, und durch verdünnte oder concentrirte Salpetersäure gar nicht angegriffen.

Zur Darstellung von reinem *Nickel* löst Deville das im Handel vorkommende Nickel in Salpetersäure und dampft die Lösung über einem Ueberschufs von Metall ein, wobei Eisenoxyd ausgeschieden wird. Den Abdampfrückstand löst er in Wasser, und leitet Schwefelwasserstoff in grofsem Ueberschufs in die verdünnte Lösung; er filtrirt die Flüssigkeit von dem Niederschlag ab, ohne den letzteren auszuwaschen, concentrirt das Filtrat durch Einkochen, beseitigt den etwa sich ausscheidenden Schwefel, und fügt zu der concentrirten Flüssigkeit eine heifs bereitete Lösung von reiner Oxalsäure. Die Fällung ist vollständig, wenn man während einiger Augenblicke bis zum Kochen erhitzt. Die Flüssigkeit mufs stark sauer sein, damit das oxalsaure Nickel rein sei, und doch ist sie alsdann kaum grünlich-gelb gefärbt, so unlöslich ist dieses oxalsaure Salz in überschüssiger Säure. Dieses Salz wurde bei Abschlufs der Luft geglüht und erkalten gelassen, und der Glührückstand im Kalktiegel stark erhitzt. Das Nickel fliefst zu Einer homogenen Masse zusammen, welche sich leicht und ohne sich erheblich zu oxydiren schmieden läfst; der Hammerschlag dieses Metalls ist dunkelgrün. Es ist ungemein dehnbar und läfst sich zu den feinsten Drähten ausziehen; seine Festigkeit ist gröfser als die des Eisens. (Ein Nickeldraht rifs erst unter dem Gewicht von 90 Kilogramm, während ein gleich dicker Eisendraht bei Belastung mit 60 Kilogramm rifs.) In concentrirter Salpetersäure verhält es sich, wie das Eisen, passiv. Das von Deville dargestellte

Nickel enthielt nur 0,4 pC. Verunreinigungen (0,3 pC. Silicium und 0,1 Kupfer); 100 Theile dieses Metalls gaben, in Uebereinstimmung mit dem von Berzelius für dasselbe ermittelten Atomgewicht, 262 Th. wasserfreies gelbes schwefelsaures Nickeloxydul.

In derselben Weise, wie das Nickel, wurde aus käuflichem Kobaltoxyd reines geschmolzenes *Kobalt* dargestellt. Dieses Metall ist in seinen Eigenschaften mit dem Nickel fast übereinstimmend. Es ist eben so dehnbar, besitzt aber eine noch gröfsere Festigkeit. (Während ein Eisendraht von einer gewissen Dicke durch 60, ein Nickeldraht von gleicher Dicke durch 90 Kilogramm zerrissen wurde, erforderte ein gleich dicker Kobaltdraht zum Zerreifsen 115 Kilogramm.) Das von Deville dargestellte metallische Kobalt war rein und konnte nur Spuren von Nickel enthalten, welche sich nicht mehr nachweisen lassen.

C. Brunner*) hat das *Mangan* aus Fluormangan ganz nach der Weise, wie das Aluminium reducirt wird, durch Einwirkung von Natrium reducirt. Er bringt das Fluormangan und das Natrium (auf 2 Th. Fluormangan 1 Th. Natrium) in abwechselnden dünnen Schichten in einen hessischen Schmelztiegel, drückt das Gemenge gut zusammen, bedeckt es mit einer Schichte wasserfreien Chlornatriums von der halben Höhe des Gemenges und bringt darüber eine Schichte erbsengrofser Flufsspathstücke, um das Herausspritzen bei eintretender Einwirkung zu verhindern. Der mit seinem Deckel verschlossene Tiegel wird in einem Gebläseofen zuerst gelinde erhitzt, wo noch vor dem Glühen sich das Eintreten der Einwirkung durch Zischen im Tiegel und Aufsteigen einer gelben Flamme bemerkbar macht, dann bis

*) Compt. rend. XLIV, 630.

zum Hellrothglühen erhitzt; nach einer Viertelstunde, vom Beginn des Erhitzens an, verschliefst man alle Oeffnungen des Ofens und läfst erkalten; nach dem Erkalten des Tiegels findet man das Mangan (doch nur etwas über die Hälfte der theoretisch zu erwartenden Menge) zu Einer Masse geschmolzen am Boden des Tiegels; ist es nicht zusammengeflossen, so schmilzt man es nochmals unter einer Decke von Chlornatrium oder Chlorkalium, welches mit $^1/_{10}$ Salpeter gemengt ist. (Durch Borax wird das Mangan beim Erhitzen stark angegriffen.) Das so erhaltene geschmolzene Mangan hat die Farbe des Gufseisens, ist sehr spröde, sehr hart, so dafs es den bestgehärteten Stahl ritzt und Glas wie ein Diamant schneidet, einer hohen Politur fähig, verändert sich auch an feuchter Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht, läuft auf einem Platinblech erhitzt fast mit derselben Farbenfolge wie Stahl an und überzieht sich dann mit einer braunen Oxydschichte. Es ergab das spec. Gewicht 7,138 bis 7,206; es wird nicht durch den Magnet angezogen und übt keine Einwirkung auf die Magnetnadel aus. Bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte entwickelt sich nur wenig Gas, anscheinend Wasserstoffgas; bei dem Erhitzen mit derselben Säure löst es sich unter Entwickelung von schwefliger Säure; in verdünnter Schwefelsäure löst es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht auf. In Salpetersäure löst es sich leicht, ebenso in selbst stark verdünnter Salzsäure und in Essigsäure.

F r e m y *) hat das Mangan und das Chrom durch Einwirkung von Natrium auf Chlormangan und Chlorchrom reducirt. Er liefs Natrium in Dampfform, welches durch einen Wasserstoffstrom zugeführt wurde, auf die Chlormetalle ein-

*) Compt. rend. XLIV, 632.

wirken, die in kleinen Schiffchen in einem Porcellanrohr zum Rothglühen erhitzt waren; in beiden Fällen nahmen die im reducirten Zustande sich ausscheidenden Metalle krystallinische Form an. Genaueres giebt Fremy nur bezüglich des *Chroms* an. Es bildet Krystalle, welche, durch Waschen von dem anhängenden Chlornatrium befreit, sehr glänzend sind und nach Senarmont's Bestimmung dem cubischen Systeme angehören. Diese Krystalle sind sehr hart; sie widerstehen der Einwirkung der stärksten Säuren, selbst des Königswassers. Mehrere Legirungen des Chroms mit anderen Metallen haben die Härte des ersteren und widerstehen wie es den concentrirten Säuren. Eine Legirung von Chrom und Eisen liefs sich erhalten durch Reduction des Chromeisensteins mittelst Kohle, und auch durch Einwirkung von Eisen auf reines Chromoxyd im Gebläseofen; diese Legirung krystallisirt manchmal in langen Nadeln; sie gleicht dem Gufseisen und ritzt die härtesten Körper, selbst den gehärteten Stahl. — Das grüne Chromoxyd schmilzt im Gebläseofen und bildet dann eine schwarze krystallinische Masse, die alle Eigenschaften des nach Wöhler's Verfahren krystallinisch dargestellten Chromoxyds zeigt; es ritzt mit Leichtigkeit den Quarz und den gehärteten Stahl.

H. Sainte-Claire Deville*) hat, unter Erinnerung an seine oben mitgetheilten früheren Untersuchungen, darauf hingewiesen, dafs die von Brunner für die Darstellung des Mangans gewählte Methode vielleicht ein nicht reines Metall giebt, sofern das Natrium meistens kohlehaltig ist und in den Poren Steinöl enthält, und sofern es auch aus der Masse der irdenen Schmelztiegel Silicium frei macht, dafs sich dem reducirten Metalle beimischt. Er er-

*) Compt. rend. XLIV, 673.

klärt hieraus die Unterschiede des von ihm und des von Brunner untersuchten Mangans, dafs das letztere weniger strengflüssig ist und das Wasser weniger leicht zu zersetzen scheint. Auch das Porcellan wird durch Natrium bei Rothglühhitze unter Freiwerden von Silicium angegriffen, und Deville ist der Ansicht, dafs darauf, dafs Fremy das *Chrom* aus Chlorchrom in Porcellanschiffchen durch Natriumdampf reducirte, die beobachteten Verschiedenheiten beruhen können. Das von Deville aus Chromoxyd im Kalktiegel durch Kohle reducirte Chrom löste sich, wie auch das von Bunsen electrolytisch reducirte Chrom, leicht schon in kalter Salzsäure, während das von Fremy dargestellte selbst der Einwirkung des Königswassers widerstand; verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure wirkten allerdings auch auf das von Deville reducirte Chrom nicht ein. Deville bespricht die Schwierigkeiten, bei der Reduction solcher Metalle Verunreinigungen zu vermeiden. Er hebt hervor, welche Vortheile die Reduction der mit einer unzureichenden Menge Kohle gemengten Oxyde im Kalktiegel bietet, wo der Kalk das überschüssig vorhandene Oxyd aufnimmt. Die Anwendung von Natrium zur Reduction findet er nur dann vortheilhaft, wenn man die zu reducirende Substanz krystallisirt erhalten will; läfst man Natrium auf ein flüchtiges Chlorür oder auf eine Mischung eines Chlorürs mit Chlornatrium einwirken und erhitzt alsdann bis zur Verflüchtigung des Chlornatriums, so kann man einzelne unzerlegbare Substanzen krystallisirt erhalten; doch mufs man dann mit den oben (S. 327) erwähnten Gefäfsen von Thonerde arbeiten, um Verunreinigungen zu vermeiden.

Zur Kenntnifs der Methylphosphorsäuren;

von Dr. *Hugo Schiff.*

Aus der organischen Chemie ist uns bekannt, dafs wir bei Einwirkung der Chloride der Säureradicale auf die Alkohole die entsprechenden zusammengesetzten Aether erhalten. Dafs es sich mit den Chloriden anorganischer zusammengesetzter Radicale, wenn anders wir die sog. Oxychloride als solche betrachten, eben so verhält, haben wir bei den Chloriden der Borsäure, Kieselsäure, Schwefelsäure, phosphorigen Säure u. a. m. zu bemerken Gelegenheit, und ich habe bereits früher angegeben, dafs auch bei Einwirkung von Phosphorylchlorid PO_2Cl_3 und Thionylchlorid $S_2O_2Cl_2$ auf Alkohol, Aether gebildet werden. Die sauren Aether der Phosphorsäure, die sog. Aetherphosphorsäuren, hat man bis jetzt nur durch Einwirkung auf die Säure selbst dargestellt; ich stellte mir daher die Frage, ob dieselben nicht durch Reaction des Phosphorylchlorids zu erhalten seien, und wählte zu diesem Versuche die noch nicht bekannten Methylphosphorsäuren.

Giebt man PO_2Cl_3 zu gewöhnlichem Methylalkohol, so tritt starke Erhitzung ein, es entweichen Dämpfe von Salzsäure und Chlormethyl und man erhält eine dunkelrothe Flüssigkeit, welche aus Mono- und Bimethylphosphorsäure, und zwar gröfstentheils aus ersterer, besteht.

Stellt man das am unteren Ende eines Kühlapparats befestigte Kölbchen mit PO_2Cl_3 in kaltes Wasser, läfst man vom oberen Ende aus den Holzgeist nur tropfenweise zufliefsen und wartet man vor jeden neuen Zugabe die Beendigung der jetzt nur schwachen Reaction ab, so erhält man fast nur Bimethylphosphorsäure. Die Einwirkung geht dann nach der Gleichung :

$$PO_2Cl_3 + 3\ CH_4O_2 = \left.\begin{matrix} PO_2 \\ (CH_3)_2H \end{matrix}\right\} O_6 + CH_3Cl + 2\ HCl$$

vor sich.

Die *Bimethylphosphorsäure* bleibt, nachdem man die rothe Flüssigkeit durch ein mehrstündiges Erhitzen im Wasserbade von Salzsäure und Holzgeist befreit hat, als Syrup zurück, welcher bei längerem Erhitzen im Wasserbade allmälig in Holzgeist und Phosphorsäure zerfällt. Bei der trockenen Destillation erhält man ebenfalls Holzgeist, neben vielen brennbaren Gasen; zuletzt erfolgt starkes Aufschäumen und es bleibt Phosphorglas zurück. Sie ist stark sauer, greift Zink unter Wasserstoffentwickelung an und zersetzt die kohlensauren Salze mit Leichtigkeit. Die wässerige Lösung der Säure wird beim Kochen leicht zersetzt. (Hierbei scheint sich Monomethylphosphorsäure zu bilden.) In Alkohol und Aether ist sie löslich.

Die bimethylphosphorsauren Salze sind meist ungefärbt, gröfstentheils ziemlich leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol und gar nicht in Aether. Aus concentrirter wässeriger Lösung kann man sie daher durch ein Gemisch von Alkohol und Aether niederschlagen. Bei der Destillation geben sie dieselben Producte wie die Säure und hinterlassen phosphorsaures Salz. Behufs ihrer Darstellung wird eine frisch bereitete Lösung der Säure mit dem entsprechenden kohlensauren Salz gesättigt. Es ist hierbei von Wichtigkeit, dafs die monomethylphosphorsauren Salze in Wasser weit weniger löslich sind und sich beim Eindampfen abscheiden. Hierdurch ist es möglich, die bimethylphosphorsauren Salze fast rein zu erhalten. Einige weniger lösliche Salze lassen sich indessen leicht durch Fällung darstellen. Ihre Lösungen dürfen nur in gelinder Wärme eingedampft werden, da sonst Zersetzung erfolgt. Die Salze enthalten fast alle mehrere Aequivalente Krystallwasser.

Das *Baryumsalz* besteht aus glimmerglänzenden Blättchen die in Weingeist fast unlöslich sind. 0,433 Grm. des bei 160° getrockneten Salzes gaben 0,256 schwefelsauren Baryt = 0,151 Ba = 35,0 pC. und 0,241 pyrophosphorsaure Magnesia = 0,068 P = 15,6 pC.

Die Formel $PO_2 \, {}^{2\,CH_3}_{Ba} O_6$ verlangt 35,4 pC. Ba und 16,2 pC. P.

Das *Strontiumsalz* ist in Alkohol etwas löslicher als das Baryumsalz und bleibt bei dessen allmäliger Verdunstung in seideglänzenden, strahlig gruppirten Krystalllamellen zurück.

0,477 Grm. ergaben 0,046 Grm. Wasserverlust bei 160° (das Salz war über Schwefelsäure getrocknet), 0,226 Grm. schwefelsauren Strontian = 0,108 Grm. Sr, und 0,284 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,080 Grm. P.

	berechnet		gefunden
P	31,4	16,7	16,7
2 CH_3	30,0	16,0	—
Sr	43,8	23,4	22,7
8 O	64,0	34,2	—
2 aq.	18,0	9,7	9,65
	187,2	100,0.	

Das *Calciumsalz* scheidet sich in warzigen Drusen ab und ist in Wasser sehr leicht löslich. 0,495 Grm. bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,168 Grm. kohlensauren Kalk = 0,067 Ca = 13,54 pC. und 0,365 Grm. Magnesiasalz = 0,103 P = 20,8 pC.

$PO_2 \, {}^{2\,CH_3}_{Ca} O_6$ verlangt in 100 : 13,7 Ca und 21,6 P.

Das *Magnesiumsalz* ist ein weifses, in Wasser lösliches Pulver.

Das *Bleisalz* fiel aus concentrirter Lösung durch Zusatz von Aether in Flocken nieder, wovon 0,416 Grm. bei 150° getrocknet 0,274 Grm. schwefelsaures Blei = 0,1875 Pb = 45,07 pC. ergaben. Aus der Formel berechnet sich 45,34 pC. Bleigehalt.

Das *Zinksalz* ist weifs und ziemlich leicht löslich. Auch das *Eisen-* und *Kupfersalz* scheint leicht löslich, da in einer Lösung des Kalksalzes hierdurch keine Fällung erfolgt.

Die salpetersauren Salze von *Silber*, *Quecksilber* und *Kobalt* bewirken weifse Niederschläge.

Zur Analyse wurden die Salze theils durch Kalilauge, theils durch Salpetersäure und chlorsaures Kali zersetzt. Letztere Methode fand ich zweckmäfsiger.

Die (Mono-) *Methylphosphorsäure* entsteht, wie oben angegeben, zugleich bei Darstellung der Bimethylphosphorsäure und die Salze sind ohne Schwierigkeit von einander trennbar. Ein beim Abdampfen niedergefallenes *Kalksalz* stellte glänzende Blättchen dar, die an der Luft matt wurden.

0,173 Grm. ergaben 0,094 kohlensauren Kalk = 0,0376 Ca = 21,7 pC. und 0,106 Magnesiasalz = 0,029 P = 16,7 pC., während die Formel $PO_2\genfrac{}{}{0pt}{}{ЄH_3}{Ca_2}O_4$ + 4 aq. 21,5 pC. Ca und 16,8 pC. P erfordert.

Die Methylphosphorsäure entsteht auch bei Zersetzung von Phosphorsuperchlorid durch Methylalkohol, und zwar ist hierbei die Einwirkung sehr energisch. Die Bildung der Säure scheint hier eine Folge secundärer Reaction zu sein, indem das in erster Phase : $PCl_5 + ЄH_4O_2 = PO_2Cl_3 + ЄH_3Cl + HCl$ gebildete Phosphorylchlorid sich mit einem weiteren Antheil des nun erhitzten Holzgeistes umsetzt.

Das *Baryumsalz* zeigt, wie das entsprechende Aethylderivat, die Eigenthümlichkeit, in Wasser von 100° weniger löslich zu sein, als in gelinde erwärmtem. Es scheidet sich

daher, sobald man die Lösung ins Wasserbad setzt, in starkglänzenden Blättern ab. Das Salz verliert den gröfsten Theil des Krystallwassers schon an der Luft, einen weiteren Theil über Schwefelsäure und verliert dabei seinen Glanz. Beim Erhitzen für sich oder mit Kali giebt es brennbare Gase aus.

1,617 Grm. verloren bei 150° 0,239 HO = 14,8 pC.

0,893 Grm. gaben 0,740 schwefelsauren Baryt = 0,435 Ba = 48,8 pC.

Die Formel $PO_2{}^{\text{ЄH}_3}_{\text{Ba}_2}O_6 + 4$ aq. verlangt in 100 : 48,4 Ba und 12,7 HO.

Ich reihe hier noch einige Notizen über das Verhalten einiger anderen Chloride zu Weingeist und Holzgeist an.

Dafs Arsenchlorür und Weingeist sich ohne Reaction mischen und durch Destillation theilweise wieder zu trennen sind, wissen wir bereits durch Kuhlmann's Versuche (diese Annalen XXXIII, 204). Ein Gemisch beider Substanzen, welches ich am unteren Ende eines Kühlapparats mehrere Stunden sieden liefs, entwickelte Chloräthyl und die Flüssigkeit liefs beim Erkalten arsenige Säure auskrystallisiren. Die Zersetzung erfolgte also einfach nach der Gleichung :

$$AsCl_3 + Є_2H_6O_2 = 3\ Є_2H_5Cl + AsH_3O_6.$$

Den bereits gemachten verschiedenen Versuchen zur Bildung zusammengesetzter Molybdän- und Wolframsäure-Aether fügte ich denjenigen an, dafs ich die entsprechenden Chloride (Oxychloride) mit Weingeist zusammenbrachte. Die Zersetzung ist indessen der beim Arsenchlorür angegebenen ganz analog. Die gebildete Säure besitzt meist noch die Form des Chlorids.

Mit Sulfophosphorylchlorid PS_2Cl_3 bildet der Holzgeist eine Aethersäure, deren Baryumsalz löslich ist, wahrscheinlich $PS_2{}^{\text{ЄH}_3}_{\text{H}_2}O_6$. Beim Kochen ihrer Lösung bildet sich Methylmercaptan oder Sulfuret.

Auch aus Phosphorchlorür und Holzgeist entsteht eine Aethersäure, über welche ich später Weiteres mittheilen werde.

Ueber die künstliche Bildung des Glycerins;

von *A. Wurtz* *).

In einer Mittheilung über das Acetal und die Glycole **) sprach ich die Ansicht aus, dafs die zur Bildung der Glycole oder zweisäurigen Alkohole geeigneten Verfahrungsweisen auch zur künstlichen Bildung der Glycerine oder dreisäurigen Alkohole führen müssen. Von der Bromverbindung eines Kohlenwasserstoffs $C_nH_{n-1}Br_3$ leitet sich nämlich ein Glycerin ab, wenn man jedes Aequivalent Brom durch 1 Aequivalent Sauerstoff und 1 Aequivalent Wasser ersetzt :

$$C_nH_{n-1}Br_3 + H_6O_6 = C_nH_{n+2}O_6 + 3\ HBr.$$

Solche Bromverbindungen $C_nH_{n-1}Br_3$ lassen sich auf verschiedene Weise darstellen, und jene Ersetzung läfst sich in der That bewerkstelligen, wenn man die grofse Verwandtschaft des Broms zum Silber zu Hülfe zieht. Die Verbindung $C_6H_5Br_3$ läfst sich u. a. in der Weise bereiten, dafs man das Jodpropylenyl (Jodallyl) C_6H_5J mit Brom behandelt; man bringt diese Flüssigkeit in einen durch eine Kältemischung abgekühlten langhalsigen Kolben, und setzt in kleinen Portionen das anderthalbfache Gewicht an Brom zu; das Jod wird frei und scheidet sich in der erkalteten Flüssigkeit krystallinisch aus, während 3 Aequivalente Brom mit der Atomgruppe C_6H_5 in Verbindung treten. Die so entstehende Ver-

*) Compt. rend. XLIV, 780.

**) Diese Annalen C, 119.

bindung bildet, angemessen gereinigt, eine schwere farblose Flüssigkeit, welche bei einem kleinen Gehalt an zurückgehaltenem Jod schwach rosenroth gefärbt ist. Bei einer unter + 10° liegenden Temperatur krystallisirt sie in schönen farblosen, bei + 16° schmelzenden Prismen; sie destillirt ohne Zersetzung bei 217° über. 205 Gramm essigsaures Silber wurden mit 115 Gramm dieser Bromverbindung, die in dem 5- bis 6fachen Volum krystallisirbarer Essigsäure gelöst waren, behandelt; der durch Mischung dieser Substanzen erhaltene Brei wurde während 8 Tagen in einem Oelbad auf 120 bis 125° erhitzt gehalten. Nach beendigter Einwirkung wurde der Inhalt des Gefäfses auf ein Filter gebracht und das Bromsilber mit Aether ausgewaschen. Das Filtrat wurde in einem Destillationsapparat erhitzt, bis ein eingesenktes Thermometer 140° zeigte; der Rückstand wurde mit Kalk und Aether behandelt. Die farblose ätherische Lösung hinterliefs nach dem Verdunsten des Aethers im Wasserbad 15,5 Gramm eines gelblichen neutralen Oels, das für sich der Destillation unterworfen wurde. Unter 250° gingen nur wenige Tropfen über; der gröfste Theil der Flüssigkeit destillirte erst bei 268°. Das Destillat war ganz farblos, neutral, schwach an Essigsäure erinnernd riechend, specifisch schwerer als Wasser, unter welchem es eine ölige Schichte bildete; mit einem grofsen Ueberschufs von Wasser geschüttelt löste es sich darin auf; es löste sich nach allen Verhältnissen in Alkohol und in Aether. Es ergab :

		berechnet ($C_{18}H_{14}O_{12}$)
Kohlenstoff	49,12	49,5
Wasserstoff	6,60	6,4.

Die Formel $C_{18}H_{14}O_{12}$ ist die des Triacetins. Das analysirte Product enthielt in der That 3 Aeq. Essigsäure und 1 Aeq. Glycerin. 0,647 Grm. des in der oben angegebenen

Weise künstlich dargestellten Triacetins wurden mittelst Barytwasser zersetzt; die von dem überschüssigen Baryt durch Behandeln mit Kohlensäure und Kochen befreite Flüssigkeit gab mit Schwefelsäure gefällt 0,974 Grm. schwefelsauren Baryt; dieses Resultat entspricht 2,8 oder in runder Zahl 3 Aeq. Essigsäure.

Um das in diesem Triacetin enthaltene Glycerin darzustellen, wurde ersteres mittelst Barytwasser zersetzt und die von dem überschüssigen Baryt befreite Flüssigkeit zur Trockne abgedampft. Der Rückstand wurde mit absolutem Alkohol behandelt, dem eine kleine Menge Aether zugesetzt war. Die so erhaltene Lösung hinterliefs bei dem Abdampfen im Wasserbade das Glycerin, welches im leeren Raume destillirt wurde; gegen 200° ging eine sehr dicke, ganz farblose, rein süfs schmeckende, nach allen Verhältnissen in Wasser und in Alkohol lösliche, in Aether unlösliche Flüssigkeit über, welche 38,5 pC. Kohlenstoff und 8,6 Wasserstoff ergab; die Formel $C_6H_8O_6$ verlangt 39,1 pC. Kohlenstoff und 8,6 Wasserstoff.

Um die Identität dieser Substanz mit dem Glycerin noch in anderer Weise darzuthun, behandelte ich die erstere mit Jodphosphor PJ_2; eine lebhafte Einwirkung hatte statt, und Jodpropylenyl wurde erhalten.

Ich werde später die theoretischen Folgerungen entwickeln, welche sich an die hier dargelegten Thatsachen anknüpfen lassen. Zunächst will ich nur bemerken, dafs die bei 16° schmelzende und bei 217° siedende Verbindung $C_6H_5Br_3$ nicht mit dem Tribromhydrin identisch ist. Letzteres ist nach Berthelot eine farblose, an der Luft schwach rauchende, und bei der Destillation gegen 180° übergehende Flüssigkeit. Wenn jene feste Verbindung doch bei Einwirkung auf essigsaures Silber eine Glycerinverbindung geben kann, so beruht diefs ohne Zweifel auf einer im Moment der Einwirkung selbst vor sich gehenden molecularen Umwandlung.

Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases auf Salpetersäure;

von Dr. *R. Kemper*.

Behandelt man käufliche chlorfreie Salpetersäure von etwa 1,20 spec. Gewicht, welche sich auf Zusatz von Jodkalium und Stärke stets stark bläuet, bei gewöhnlicher Temperatur und selbst bei 0° mit Schwefelwasserstoffgas, so erfolgt eine energische Zersetzung; es wird Schwefel abgeschieden, Schwefelsäure und Ammoniak gebildet und Stickoxydgas entweicht.

Der Zweck nachfolgender Versuche war, zu erforschen, ob diese Zersetzung auch bei solcher Salpetersäure eintrete, welche frei ist von niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs. Unter den Reagentien, welche als geeignet angeführt werden, die Anwesenheit von NO^4 oder NO^3 in der Salpetersäure darzuthun, verdient wohl die mit Stärkekleister versetzte Jodkaliumlösung den Vorzug. Nach Millon's Verfahren (Destillation der Salpetersäure mit $\frac{1}{100}$ saurem chromsaurem Kali) gelang es mir wenigstens, einen Theil der Säure so rein zu erhalten, dafs durch eben genanntes Reagens keine NO^4 mehr angezeigt wurde.

1½ Unzen dieser Säure, von 1,18 spec. Gewicht, wurden in einem hohen schmalen Cylinder, in den mittelst eines Korkes zwei Glasröhren mündeten, mit gewaschenem Schwefelwasserstoffgase behandelt. Das zweite Rohr hatte den Zweck, den Schwefelwasserstoff oder etwa auftretendes Stickoxydgas zu entfernen. Nachdem das Gas 5 Minuten hineingeleitet war, entstand ein leichtes Opalisiren der Flüssigkeit, doch nahm dieses selbst nach 5- bis 6stündigem Durchleiten des Gases nicht zu. Wurde darauf der ganze Apparat in directes Sonnenlicht gebracht, so vermehrte sich freilich die

Trübung ein wenig, doch wurde selbst nach mehrstündigem Durchleiten des Gases die Zersetzung der Salpetersäure nicht eingeleitet. Es scheint mir hiernach unzweifelhaft, dafs Salpetersäure, welche ganz frei von NO^4 ist, nicht durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird; das geringe Opalisiren rührt vielleicht von einer Spur noch vorhandener oder nach der Destillation wieder gebildeter NO^4 her, deren Menge jedoch nicht hinreichte, die Zersetzung der Salpetersäure beginnen zu lassen.

Um zu sehen, welchen Einflufs Luftzutritt auf den Gang des Processes ausübe, wurde der Cylinder, in welchem sich die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Salpetersäure befand, geöffnet und lose bedeckt 12 Stunden lang an einen mäfsig warmen Ort gestellt. Nach dem Umschütteln vermehrte sich dann die Trübung sogleich und neben dem Geruche des Schwefelwasserstoffs wurde der von niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs bemerkbar. Bei abermaligem Hineinleiten von Schwefelwasserstoff bewirkten die ersten Blasen sogleich eine bedeutende Abscheidung von rasch zusammenballendem Schwefel; die Gasblasen nahmen, sobald sie in die Flüssigkeit traten, eine gelbrothe Färbung an, verloren dieselbe jedoch beim Hinaufsteigen, so dafs, nachdem die atmosphärische Luft ausgetrieben war, der obere Theil des Cylinders von einem ungefärbten Gase erfüllt war, während am äufsern Ende des Gasleitungsrohres wieder gelbrothe Dämpfe erschienen. Es blieb nun noch zu untersuchen, ob die Salpetersäure selbst und vollständig zerlegt wird, oder (was der Menge des abgeschiedenen Schwefels wegen nicht wahrscheinlich war) ob sich die Zersetzung unter den gegebenen Umständen auf die beim Stehen an der Luft gebildete NO^4 beschränkt. Es wurde demnach das Einleiten von Schwefelwasserstoff so lange fortgesetzt, bis derselbe unzersetzt entwich. Alsdann wurde der Inhalt des Cylinders, so wie der

in den Gasleitungsröhren abgeschiedene Schwefel in einem Schälchen gesammelt, zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs gelinde erwärmt, dann der Schwefel abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Die Menge desselben betrug 4,847 Grm. Die erhaltene Flüssigkeit wurde bis auf neun Unzen verdünnt und eine Probe derselben mit schwefelsaurem Eisenoxydul, eine andere mit Kochsalz und Indiglösung geprüft; es ergab sich, dafs keine Spur Salpetersäure mehr in der Flüssigkeit zugegen war.

In einer Unze dieser Lösung wurde durch Chlorbaryum die Schwefelsäure bestimmt; es wurden 2,231 Grm. $BaSO^4$ erhalten, entsprechend 0,766 SO^3. Im Ganzen waren also $0{,}766 \times 9 = 6{,}894$ Grm. SO^3 gebildet.

Zur Ammoniakbestimmung wurden anderthalb Unzen mit KHO^2 destillirt; von 10 CC. einer vorgeschlagenen Oxalsäurelösung (1 Atom im Liter) waren 6 CC. durch Ammoniak gesättigt; mithin war in der ganzen Flüssigkeit so viel Ammoniak enthalten, als 36 CC. Oxalsäurelösung sättigen = 0,936 Grm. NH^4O.

Es sind demnach bei der Zersetzung der Salpetersäure durch Schwefelwasserstoff erhalten :

4,847	Grm. S	= 3,03	Atom.
6,894	„ SO^3	= 1,72	„
0,936	„ NH^4O	= 0,36	„

Ohne Berücksichtigung des gebildeten Ammoniaks entspricht dieses nahezu dem Verhältnifs von 3 At. S auf 2 At. SO^3.

	Berechnet	Gefunden
SO^3	6,894	6,894
S	4,136	4,847.

Nachdem durch obige Versuche festgestellt war, dafs eine nach Millon's Verfahren gereinigte Salpetersäure, welche durch Einleiten von Schwefelwasserstoff anfangs nicht zersetzt

wird, dennoch unter Umständen eine Zersetzung erleidet, so wünschte ich zu erfahren, ob diese der reducirenden Wirkung des Schwefelwasserstoffs zuzuschreiben sei, und wiederholte die Versuche in folgender Weise.

50 CC. einer Säure (26,46 pC. NHO^6 haltend) wurden wie früher bei gewöhnlichem Tageslichte und im Sonnenschein mit Schwefelwasserstoff mehrere Stunden behandelt, ohne dafs eine irgend erhebliche Schwefelabscheidung stattfand. Dann wurde das Gefäfs mit der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Säure 16 Stunden vor Luftzutritt gut geschützt bei + 2° R. hingestellt; beim erneuerten Einleiten des Gases zeigte sich eben so wenig, wie später, als das Gefäfs mit Säure nur lose bedeckt bei derselben Temperatur 24 Stunden gestanden hatte, eine vermehrte Schwefelabscheidung. Auch trat dieselbe nicht ein, als die (mit HS gesättigte) Säure vor Luftzutritt bewahrt längere Zeit einer Temperatur von + 20° R. ausgesetzt war; wurde aber der Cylinder lose bedeckt bei diesem Wärmegrade hingestellt, so fand sofort bei wiederholtem Einleiten des Gases die Zersetzung in der oben beschriebenen Weise statt.

Während die Zersetzung vor sich ging, wurde zu verschiedenen Malen von dem entweichenden Gase gesammelt; es war farblos und enthielt keinen HS, bildete an der Luft gelbrothe Dämpfe und wurde von einer schwefelsauren Eisenoxydullösung etwa zu $\frac{2}{3}$ verschluckt. Der nicht absorbirte Theil des Gases war nicht brennbar (also kein H von etwa unverbundenem Fe im FeS herrührend) und konnte daher wohl nur N oder NO sein.

Es scheint aus diesen Versuchen der Schlufs zu ziehen zu sein, dafs nicht durch Schwefelwasserstoff die Reduction der Salpetersäure bewirkt wird, sondern dafs die zur Einleitung des Processes nothwendige Menge NO^4 beim Stehen unter nicht gehindertem Luftzutritt bei mäfsiger Temperatur

gebildet wird. Ist die Zersetzung einmal eingeleitet, so wird durch das resultirende NO^2 stets eine neue Menge NHO^6 in NO^4 verwandelt.

Wollte man versuchen, den Vorgang zu erklären, so wäre also von NO^4 und nicht von NHO^6 auszugehen, doch wird die Erklärung dadurch erschwert, dafs das Auftretende nicht allein NO^2 ist. Es würden wohl folgende Formeln zu berücksichtigen sein :

$$2\,NO^4 + HS = 2\,NO^2 + \dot{H} + SO^3$$
$$2\,NO^4 + 6\,HS = NO^2 + 2\,HO + 5\,S + SO^3 + NH^4O$$
$$NO^4 + 4\,HS = N + 4\,HO + 4\,S.$$

Wenn gleich es möglich wäre, durch Combination dieser verschiedenen Gleichungen eine Formel zu berechnen, welche mit den durch die Analyse erhaltenen Resultaten ziemlich übereinstimmte, so würde dieselbe doch ohne genaue Untersuchung der entweichenden Gasarten keinen Werth haben.

Ilixanthin und Ilexsäure in den Blättern von Ilex aquifolium;

von Dr. *F. Moldenhauer.*

Zieht man die Blätter von Ilex aquifolium mit Alkohol von 80 pC. aus, destillirt den Alkohol von der grünen Tinctur ab, läfst erkalten, filtrirt den Retortenrückstand und stellt das Filtrat mehrere Tage bei Seite, so bildet sich in demselben ein körniges Sediment von unansehnlichem Aeufseren. Beim Zerdrücken zerfallen die einzelnen Körnchen in eine Menge von mikroscopischen blafsgelben Nadeln, denen noch verschiedene fremdartige Materien anhängen. Behufs der

Reinigung dieses krystallinischen Stoffes trocknete man das von der braunen Brühe getrennte Sediment, behandelte mit Aether, um das anhängende Chlorophyll zu beseitigen, löste nochmals in Alkohol und schied durch Abdampfen des Alkohols und Wasserzusatz den gelben Stoff ab; endlich krystallisirte man aus heifsem Wasser um und versicherte sich nun vermittelst des Mikroscops bei starker Vergröfserung der Reinheit und der Gleichförmigkeit des Präparates. Auf diese Weise isolirt man aus den oben genannten Blättern eine chemische Verbindung, welche die allgemeinen Eigenschaften eines gelben Farbstoffes besitzt und welche ich in Folge mit dem Namen

Ilixanthin

bezeichnen will. Die Darstellung desselben konnte aus Mangel an Ilexblättern nur einmal vorgenommen werden, und zwar nur aus kaum zwei Pfund derselben. Blätter, welche im Winter gesammelt worden waren, lieferten nur Spuren von diesem Farbstoff; die im Monat August geärndteten enthalten denselben in reichlicher Menge, liefern aber auf oben besprochene Weise noch nicht die ganze Quantität des in den Blättern enthaltenen Ilixanthins. Man erhielt den Rest, wenn man die braune Brühe, an welcher sich letzteres abgesetzt hatte, zur Syrupdicke eindampfte, in absolutem Alkohol auflöste, die gelbbraune Lösung wieder abdampfte, dann in Wasser löste und endlich mit Bleiessig ausfällte. Der schöngelbe Niederschlag wurde gewaschen, in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff zersetzt, hierauf zum Sieden erhitzt und heifs filtrirt. Das Filtrat setzte beim Erkalten noch kein Ilixanthin ab, wohl aber wenn man zur Consistenz eines dünnen Syrups abdampfte und etwa 8 Tage bei Seite stellte. Man trennte dann die darin zerstreuten gelben Körnchen auf geeignete Weise von der dicken Flüssigkeit, wusch mit kaltem Wasser ab und krystallisirte aus heifsem Wasser um.

Das Ilixanthin characterisirt sich durch seine Eigenschaften und sein Verhalten wie folgt:

Es ist eine stickstofffreie, in mikroscopischen nadelförmigen Krystallen sich abscheidende Verbindung von strohgelber Farbe. In einem Röhrchen eingeschlossen im Oelbade erhitzt trat bei 185° eine Farbenveränderung ein, bei 188° überzog es sich mit einer glänzenden Oberfläche und war, während dem das Thermometer auf 198° gestiegen, zu einem durchsichtigen rothgelben Tropfen zusammengeschmolzen, der sich nach dem Erkalten äufserlich ganz gleich blieb. Weiter bis 215° erhitzt geräth es ins Kochen, was in Folge von Zersetzung zu geschehen scheint. Es gelang mir weder in einem Porcellantiegel, noch zwischen zwei Uhrgläsern es zu sublimiren; man bemerkte statt dessen einen Anflug von Wasser, der allerdings gelblich gefärbt war, ohne dafs jedoch unzersetzter sublimirter Farbstoff dabei unterschieden werden konnte. In Aether ist das Ilixanthin unlöslich, dagegen löslich in Alkohol. Kaltes Wasser nimmt so gut wie nichts davon auf, heifses Wasser aber löst es ziemlich leicht und setzt den Farbstoff beim Erkalten vollkommen krystallinisch wieder ab. Die heifse wässerige Lösung ist gelb und wird mit caustischen oder kohlensauren Alkalien orangefarben; neutrales und basisch-essigsaures Blei fällen aus derselben schöngelbe, in Essigsäure zu fast farbloser Flüssigkeit lösliche Lacke. Kupfersalze geben damit keine Niederschläge, eben so wenig Eisenoxydulsalze; Eisenchlorid aber bringt in der Lösung eine chlorophyllgrüne Färbung hervor, ohne einen Niederschlag zu erzeugen. Mit alkalisch-weinsaurer Kupferlösung gekocht zeigte sich selbst nach einigen Stunden noch keine Abscheidung von Kupferoxydul. Die gelbe wässerige Lösung mit Schwefelsäure versetzt verliert fast gänzlich die Farbe; kocht man diese saure Lösung einige Zeit und läfst erkalten, so scheidet sich der Farbstoff allem Anscheine nach

unverändert krystallinisch wieder ab. Concentrirte Salzsäure, besonders warme, löst den Farbstoff leicht mit gelber Farbe. Auch zum Färben der mit Thonerde oder Eisen gebeitzten Zeuge eignet sich dieser Farbstoff sehr gut und steht dem Quercitrin in ähnlichen Umständen wenig nach. Der Absud der Blätter liefert ganz genügende Resultate hinsichtlich der färbenden Eigenschaften, so dafs es vielleicht der Mühe werth sein möchte, Versuche im Grofsen damit anzustellen und die Farbe auf Dauerhaftigkeit zu prüfen.

Mehr Material, als wie zu einer Analyse nöthig, stand nicht zu Gebot. Ich verbrannte mit chromsaurem Blei. Der Farbstoff wurde im warmen Sande unter der Luftpumpe vollständig, und ohne eine Spur von Veränderung erlitten zu haben, getrocknet. Die Ergebnisse sind :

0,2641 Grm Substanz lieferte :

0,4880 CO_2 = 0,1331 C = 50,39 pC. C.

0,1340 HO = 0,0149 H = 5,64 pC. H.

Erlaubt man sich, auf diese Zahlen hin eine Formel aufzustellen, so würde dieselbe in einfachster Form $C_{17}H_{11}O_{11}$, die wahrscheinlichere $C_{34}H_{22}O_{22}$ sein.

	berechnet	gefunden
C_{34}	50,75	50,39
H_{22}	5,47	5,64
O_{22}	43,78	43,97
	100,00	100,00.

Es wäre mir allerdings erwünscht gewesen, diesen Farbstoff etwas gründlicher bearbeitet geben zu können, und defshalb hätte ich wohl den Sommer wieder abgewartet, das nöthige Material zu sammeln; allein kürzlich eingetretene Umstände haben mir die Aussicht auf Wiederaufnahme der Arbeit über die extractiven Substanzen der Blätter von Ilex aquifolium sehr in die Ferne gerückt.

Auch ein wässeriges Decoct von 4 Pfund getrockneten Blättern, welche zur Zeit ihrer vollsten Entwickelung Anfangs August gesammelt worden waren, hatte ich zur Wiederholung eines Versuchs gemacht, welcher schon von Stenhouse angestellt worden war, um nach Theïn zu suchen. Es wurde also das Decoct mit Bleiessig ausgefällt, abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt, vom Schwefelblei abfiltrirt und zur Syrupconsistenz abgedampft, dann 24 Stunden lang in die Kälte gestellt. Es schied sich in dieser Zeit aus dem sehr dunkel gefärbten Syrup nichts Krystallinisches ab. Zur Entfernung der färbenden Materien verdünnte ich wieder mit Wasser und erwärmte mit Bleioxydhydrat. Davon abfiltrirt, die geringe in Lösung befindliche Menge Blei mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und eingedampft lieferte einen honiggelben Syrup, welcher reichlich Zucker enthielt. Letzterer kam seinem Verhalten gegen Schwefelsäure und gegen alkalische weinsaure Kupferlösung vollkommen dem Traubenzucker gleich. Auch diesen Syrup überliefs ich mehrere Tage sich selbst; diesesmal aber war eine Krystallisation entstanden und der Syrup glich nun einem krystallinisch gewordenen Honig. Unter dem Mikroscope erkannte man eine Masse kleiner fächerförmig gruppirter Krystallblättchen, welche entschieden kein Theïn waren. Sie wurden durch Abfiltriren, Auspressen, Lösen in Wasser, Ausfällen mit Alkohol, Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren farblos und immer in ähnlicher Weise krystallisirt erhalten. Im Platinschälchen erhitzt blähte sich diese Substanz stark auf und verbrannte mit Hinterlassung einer blendendweifsen, nur aus Kalk bestehenden Asche. Es stellte sich bald heraus, dafs diese Verbindung das Kalksalz einer organischen Säure war. 0,1511 Grm. dieses Kalksalzes (bei 100° vollständig getrocknet) hinterliefsen Kalk, der an Schwefelsäure gebunden 0,0660 Grm. wog, das ist 18,0 pC. CaO.

Diese Kalkbestimmung kostete mich die gröfsere Hälfte des Salzes, so dafs ich auf die Ausführung einer Verbrennung verzichten mufste. An dem kleinen Reste wurden die Haupteigenschaften des Salzes und der Säure studirt. Das in Rede stehende Kalksalz war sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich dagegen in Alkohol. Weder mit den neutralen Salzen von Silber, Kupfer, Eisen, Mangan noch Zink erhielt ich Niederschläge oder Spuren von Bildung eines schwerlöslichen Salzes. Dagegen brachte Zinnchlorür und neutrales wie basischessigsaures Blei Niederschläge hervor. Die Bleiniederschläge lösten sich in einem grofsen Ueberschufs des Fällungsmittels wieder. Nun wurde das Bleisalz mit SH zerlegt, das Filtrat eingedampft und eine syrupartige farblose Säure, etwa wie Aepfelsäure erhalten, in welcher sich nach einiger Zeit kleine Krystallblättchen bildeten, die im polarisirten Lichte in Farben spielten. Sie schienen mir viel Aehnlichkeit mit dem Kalksalze zu haben; es wurde auf Kalk reagirt und wirklich gefunden, so dafs ich bedauern mufste, keine vollkommen reine Säure zu besitzen. Uebrigens bestand der gröfste Theil aus reiner Säure und konnte durch Sättigen mit kohlensaurem Baryt, was unter Aufbrausen vor sich ging, in das Barytsalz verwandelt werden. Das entstandene Salz war noch leichter löslich wie das Kalksalz; ich konnte dasselbe nicht zum Krystallisiren bringen, es trocknete stets zu einer dem arabischen Gummi gleichenden Masse ein. So weit über diese angenehm sauer schmeckende Säure, welche ich vor der Hand Ilexsäure nennen will, bis man genauer wissen wird, was sie ist.

Den Niederschlag, welchen Bleiessig in dem wässerigen Decocte hervorgebracht hatte, zersetzte ich in Wasser vertheilt ebenfalls mit SH. Das über dem Schwefelblei stehende Wasser färbte sich stark braun und hinterliefs nach dem Eindampfen ein sauerschmeckendes Extract. Darin fand sich

reichlich Phosphorsäure, etwas Schwefelsäure, Ilixanthin und Ilexsäure. Die beiden letzteren Stoffe liefsen sich, wenn auch nur in sehr kleiner Menge und Ilexsäure an Kalk gebunden, rein aus diesem Extract abscheiden.

Blätter, im Januar dieses Jahres gesammelt, sowohl auf Ilixanthin als auf Ilexsäure verarbeitet, lieferten kaum Spuren von Ilixanthin; Ilexsäure findet sich in gröfserer Menge, aber von so viel gummiartigen Stoffen begleitet, die sich der Säure verzweifelnd ähnlich verhalten, dafs es mir bis jetzt nicht gelingen wollte, dieselbe daraus im reinen Zustande für sich oder in Verbindung abzuscheiden. Am geeignetsten wählt man zur Untersuchung Blätter, welche im Monat August gesammelt worden. Aus dem weingeistigen Auszuge derselben läfst sich auch der bis jetzt noch sehr wenig bekannte Stoff, das Ilicin, mehr oder weniger rein darstellen, wenn man die braune Brühe, welche man nach dem Abdestilliren des Alkohols und Filtriren des Rückstandes erhält, mit Bleiessig fällt, den gelben Niederschlag auswascht, dann in Wasser vertheilt mit SH zersetzt, auskocht, heifs filtrirt und das auf dem Filter gebliebene Schwefelblei mit Alkohol auszieht. Der Alkohol löst eine dunkelgelbbraune gerbstoffartige Substanz von sehr bitterem Geschmack auf, welche nur wenig, aber doch hinreichend in Wasser löslich ist, um letzterem den bitteren Geschmack zu verleihen. Mehr kann ich heute über diesen eigenthümlichen Bitterstoff nicht mittheilen.

Zürich, den 26. März 1857.

Die Zersetzbarkeit der natürlichen Silicate durch Ammoniaksalze;

von *Feichtinger*.

Sämmtliche Silicate wurden zu den Versuchen auf das feinste gepulvert angewendet und waren mit den wässerigen Lösungen von Ammoniaksalzen 14 Tage bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umrühren in Berührung. Hierauf wurde die Flüssigkeit abfiltrirt und der Analyse unterworfen.

Stilbit (Blätterzeolith, aus Kieselerde, Thonerde und Kalk) und *Hornblende* (aus Kieselerde, Bittererde, Eisenoxydul und Thonerde) wurden mit einer Lösung von *salpetersaurem Ammoniumoxyd* (1 Theil Salz auf 20 Theile Wasser) behandelt.

Die Menge des angewendeten *Stilbits* betrug 0,690 Grm. In der Ammoniaklösung wurden 0,011 Grm. Kalk gefunden.

Die Menge der angewendeten *Hornblende* betrug 2,860 Grm. Die Magnesia wurde als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen; die Menge derselben war 0,008; berechnet sich zu 0,0029 Magnesia.

Chlorit (aus Kieselerde, Thonerde, Bittererde, Eisenoxydul) und *Granaten* (Kieselerde, Kalk und Eisenoxyd) wurden mit einer Lösung von Chlorammonium in Berührung gebracht.

Die Menge des angewendeten *Chlorits* betrug 2,996. Durch die Analyse als pyrophosphorsaure Magnesia 0,014 = 0,0051 Magnesia.

Die Lösung von Chlorammonium, welche mit den Granaten in Berührung war, zeigte durch oxalsaures Ammoniak deutlich die Gegenwart von Kalk, die Menge desselben war aber zu gering, um eine quantitative Bestimmung desselben machen zu können.

Analcim (aus Kieselerde, Thonerde, Natron) und *Feldspath* (aus Kieselerde, Thonerde, Kali) wurden mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniumoxyd behandelt.

Bei beiden wurde die überstehende, klar abfiltrirte Flüssigkeit vorsichtig eingedampft und erhitzt, zur Verflüchtigung des Ammoniaksalzes.

Beide hinterliefsen einen Rückstand, der alkalisch reagirte sowohl auf geröthetes Lackmus- als Curcumapapier.

Der Rückstand von der Behandlung des *Analcims* mit einigen Tropfen Salzsäure übergossen und auf einem Uhrglase eingedampft, hinterliefs einen schwachen salzartigen Rückstand.

Die Lösung des geglühten Rückstands von der Behandlung mit *Feldspath* hinterliefs nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure und Platinchloridlösung auf einem Uhrglase nach dem Eindampfen und Auswaschen mit verdünntem Weingeist ein gelbes krystallinisches Pulver, das unter dem Mikroscop deutlich die Krystallisation das Kaliumplatinchlorids (Octaëder) zeigte und dessen Menge 5 Milligrm. betrug = 1 Milligrm. Kali.

Ueber eine neue Reihe künstlicher sauerstoffhaltiger Basen;

nach *S. Cloëz**).

Bei der Einwirkung der aus Alkohol und Natrium entstehenden Verbindung (des s. g. Aether-Natrons) $C_4H_5NaO_2$ auf Chlorverbindungen negativer Radicale entstehen meistens

* Compt. rend. XLIV, 482.

Aetherarten; so bei Einwirkung auf Chlorbenzoyl benzoësaures Aethyl :

$$C_4H_5NaO_2 + C_{14}H_5O_2Cl = NaCl + C_4H_5O, C_{14}H_5O_3;$$

bei Einwirkung auf Phosphorsulfochlorid der neutrale Aether der Sulfophosphorsäure :

$$3\ C_4H_5NaO_2 + PS_2Cl_3 = 3\ NaCl + 3\ C_4H_5O, PS_2O_3;$$

bei Einwirkung auf Phosphoroxychlorid der neutrale Aether der dreibasischen Phosphorsäure :

$$3\ C_4H_5NaO_2 + PO_2Cl_3 = 3\ NaCl + 3\ C_4H_5O, PO_5.$$

Anders wirkt aber das Chlorcyan auf die Verbindung $C_4H_5NaO_2$ ein; es bildet sich hierbei nicht cyansaures Aethyl, sondern eine damit isomere Base. Läfst man gasförmiges Chlorcyan langsam zu einer Lösung der Verbindung $C_4H_5NaO_2$ in wasserfreiem Alkohol treten, so wird das Gas absorbirt und es scheidet sich, unter beträchtlicher Temperaturerhöhung, Chlornatrium aus. Wird nach beendigter Einwirkung die vom Chlornatrium getrennte Flüssigkeit der Destillation im Wasserbade unterworfen, so gehen Alkohol und das überschüssige Chlorcyan über und es bleibt eine syrupdicke Flüssigkeit als Rückstand, welche durch Waschen mit Wasser von noch beigemischtem Chlornatrium befreit werden kann. Diese Flüssigkeit hat die Zusammensetzung des cyansauren Aethyls $C_6H_5NO_2$, aber andere Eigenschaften; Cloëz bezeichnet sie als *Cyanätholin*. Das Cyanätholin ist unlöslich in Wasser, löslich nach allen Verhältnissen in Alkohol und in Aether. Sein spec. Gewicht ist = 1,1271 bei 15°. Es schmeckt etwas bitter und nachhaltig unangenehm; es riecht nur schwach, an s. g. süfses Weinöl erinnernd. Bei dem Erhitzen wird es zu einer überdestillirenden Flüssigkeit und einem schwarzen kohligen Rückstand zersetzt. Concentrirte Kalilauge zersetzt es bei dem Erhitzen, unter Entwickelung von Ammoniak (es bildet sich hierbei kein Aethylamin). Es löst sich in den meisten Säuren unter Bildung krystallisirbarer

Salze. Die schwefelsaure Verbindung krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure in kleinen Prismen; das salzsaure Salz giebt mit Platinchlorid ein gelbes Doppelsalz; das salpetersaure Salz bildet mit salpetersaurem Silber ein in grofsen Krystallen anschiefsendes Doppelsalz. Bei dem Einleiten von Stickoxyd in die salpetersaure Lösung des Cyanätholins wird dieses unter Stickstoffentwickelung zu einer noch nicht genauer untersuchten krystallisirbaren Substanz zersetzt. Die durch Einwirkung von Natrium auf andere Alkohole entstehenden Verbindungen werden bei der Einwirkung von Chlorcyan eine Reihe dem Cyanätholin homologer Basen geben, welche der das Glycocoll, Alanin und Leucin einschliefsenden Reihe parallel geht.

Untersuchungen aus dem academischen Laboratorium in Göttingen;

Abtheilung des Prof. *H. Limpricht.*

(Fortsetzung zu S. 234 dieses Bandes.)

---

8) Untersuchung des Chlorbenzols;

von *C. Wicke.*

Zu den Theorieen, welche am meisten dazu mitgewirkt haben, die organische Chemie in neue Bahnen einzulenken, gehört ohne Zweifel die *Substitutionstheorie.* Sie war es, die zuerst mit Erfolg der electrochemischen Theorie entgegen trat, indem sie die Widersprüche aufdeckte, zu welchen ein starres Festhalten an den Forderungen dieser ohne Berück-

sichtigung der übrigen physikalischen und chemischen Eigenschaften unfehlbar führen mufs. In der Form, wie sie vor etwa 20 Jahren zuerst von Dumas gegeben wurde, genügt sie freilich dem heutigen Standpunkte der Chemie nicht mehr; aber in dem langen Kampfe, den sie mit der electrochemischen Theorie führte, hat sie sich nach allen Richtungen ausgebildet, und ihr Sieg war in dem Augenblicke entschieden, als allgemein anerkannt wurde, dafs die chemische Natur einer Verbindung nicht allein von der *Natur* der darin enthaltenen Elemente bedingt werde, sondern vorzugsweise durch die *Art ihrer Stellung.*

Die Substitutionstheorie lehrt, dafs in organischen Verbindungen ein Element (oder Complex von Elementen) durch ein anderes Element (oder Complex von Elementen) Aequivalent für Aequivalent vertreten werden kann, ohne dafs dadurch die Fundamentaleigenschaften der Verbindung geändert werden. Wollte man eine unbeschränkte Vertretbarkeit durch alle möglichen Elemente annehmen, so würde die consequente Durchführung dieser Theorie zu Absurditäten führen. Die Vertretung geht jedoch nach bestimmten Gesetzen vor sich, deren Auffindung wir Laurent und Gerhardt verdanken, und dann nur, wenn gegen diese nicht gefehlt ist, findet man Gleichheit der Fundamentaleigenschaften in der ursprünglichen und davon durch Substitution abgeleiteten Verbindung. Diesen Gesetzen zufolge kann der Kohlenstoff durch kein anderes Element ersetzt werden, der Sauerstoff nur durch Schwefel, Selen oder Tellur, der Wasserstoff nur durch Chlor, Brom, Jod, Untersalpetersäure u. s. w.; dagegen können Chlor, überhaupt die den Wasserstoff ersetzenden Elemente oder Atomgruppen nie den Sauerstoff substituiren. Verbindungen, deren Entstehung und Formel eine solche Beziehung zuläfst, werden immer in ihren Fundamentaleigenschaften wesentlich verschieden, mithin nicht Sub-

stitutionsproducte von einander sein. Unter hundert derselben wird man kaum ein einziges finden, bei welchem nicht die Richtigkeit der obigen Gesetze auf den ersten Blick einleuchtete. Wäre aber auch nur ein Beispiel bekannt, das mit Sicherheit die Substitution des Sauerstoffs durch Chlor darthäte und dieselben Fundamentaleigenschaften in beiden Verbindungen nachwiese, so würden diese *Gesetze* zu sehr häufig anwendbaren *Regeln* herabsinken.

Einen solchen zweifelhaften Fall bieten die aus einigen Aldehyden mit Phosphorchlorid sich bildenden Verbindungen, das Chlorbenzol und Chlorcuminol, die Gerhardt als Chlorüre der Aldehyde betrachtet, letztere aber vom Typus Wasser ableitet:

$$\left.\begin{matrix} C_{14}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \qquad\qquad \left.\begin{matrix} C_{14}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} Cl_2$$

Bittermandelöl   Chlorbenzol.

Die Untersuchung des Chlorbenzols hat gezeigt, dafs es zum Bittermandelöl nicht im Verhältnifs eines Substitutionsproductes steht und hat mehrere interessante Beziehungen zwischen den Aldehyden und Alkoholen ans Licht gebracht, überhaupt zur richtigen Würdigung vieler in neuerer Zeit gemachten Entdeckungen wesentlich beigetragen.

Darstellung des Chlorbenzols. — Das Bittermandelöl mufs zuerst nach der Bertagnini'schen Methode mit saurem schwefligsaurem Alkali gereinigt und vollständig getrocknet werden. Die Anwendung des rohen Bittermandelöls ist äufserst lästig wegen des Auftretens von flüchtigem Chlorcyan beim Zusammenbringen mit Phosphorchlorid, und liefert aufserdem weit geringere Ausbeute, weil bei der Destillation sehr bald Verkohlung eintritt. Den Apparat, welchen ich zur Darstellung des Chlorbenzols anwandte, kann ich zu ähnlichen Operationen sehr empfehlen, indem er vollständig vor

den schädlichen Salzsäure- und Phosphorchloriddämpfen schützt. Er besteht aus einer tubulirten Retorte, die luftdicht in eine tubulirte Vorlage gefügt ist, aus deren Tubulus ein zweimal gebogenes Rohr in ein Glas mit Wasser oder Weingeist führt. Im Tubulus der Retorte ist eine Vorrichtung, deren Construction wie die einer Mohr'schen Bürette ist, mittelst eines Korks befestigt. Durch diesen wird nämlich ein Glasrohr gesteckt, mit dem dicht über dem Kork durch ein Caoutchoucrohr ein weiteres, unten sich verengendes und durch einen Halter senkrecht gehaltenes Glasrohr verbunden ist; ein um das Caoutchoucrohr gelegter Quetschhahn gestattet, die Verbindung der Retorte mit dem weiten Rohr beliebig herzustellen.

In die Retorte bringt man eine gewogene Menge Phosphorchlorid, setzt dann den Apparat zusammen, füllt das weite Glasrohr mit der nöthigen Menge Bittermandelöl und läfst es durch Oeffnen des Quetschhahns in kleinen Portionen auf das Phosphorchlorid fliefsen. Wenn alles Bittermandelöl zugelassen ist, vertauscht man die Bürettenvorrichtung mit einem Thermometer und trennt durch fractionirte Destillation das bei 110° siedende Phosphoroxychlorid von dem erst bei 206° siedenden Chlorbenzol.

Die Gleichung, welche die Zersetzung des Bittermandelöls ausdrückt :

$$PCl_5 + C_{14}H_6O_2 = PCl_3O_2 + C_{14}H_6Cl_2$$

läfst ein Aequivalent Phosphorchlorid auf 1 Aequivalent Bittermandelöl genügend erscheinen. Wendet man aber die Substanzen in diesen Gewichtsverhältnissen an, so verkohlt die Mischung schon bei 160 bis 170° und die Ausbeute an Chlorbenzol ist äufserst gering. Man vermeidet diesen Uebelstand durch Anwendung eines Ueberschusses von Phosphorchlorid, etwa ½ Aequivalent, wobei bis auf den letzten Tropfen die Flüssigkeit klar überdestillirt.

Béchamp hat zur Darstellung vieler Chloride das Phosphorchlorür empfohlen, und in der Praxis ist es unter sonst gleichen Verhältnissen vorzuziehen, da die Darstellung desselben weit leichter als die des Phosphorchlorids ist. Ein Versuch, es zur Bereitung des Chlorbenzols zu benutzen, mifsglückte, indem beim Vermischen desselben mit Bittermandelöl schon in der Kälte braune Färbung eintrat und beim Erhitzen eine schwarze theerartige Masse, aber kein Chlorbenzol entstand.

Die Angaben von Cahours über Chlorbenzol, dafs es ein farbloses, stark lichtbrechendes, in der Kälte wenig, in der Wärme stark reizend riechendes Liquidum sein soll, das bei 206° siedet, kann ich bestätigen. Eine andere Beobachtung, dafs es von Kali selbst in der Wärme nicht angegriffen werden soll, findet in dem unten Angeführten ihre Widerlegung.

Meine Versuche waren zunächst darauf gerichtet, die Frage zu entscheiden, ob das Chlorbenzol ein Substitutionsproduct des Bittermandelöls ist, ob es dieselben Fundamentaleigenschaften wie dieses besitzt. Die Aldehyde bilden eine so wohl characterisirte Gruppe organischer Verbindungen, dafs die Antwort hierauf nicht schwierig ist. Sie sind meistens indifferente Liquida, ausgezeichnet dadurch, dafs sie durch Sauerstoffaufnahme leicht in Säuren übergehen, aus Silberlösung in der Wärme Metall abscheiden, mit Ammoniak und mit den sauren schwefligsauren Alkalien krystallisirende Verbindungen bilden.

Das Chlorbenzol verhält sich gegen den Sauerstoff ganz indifferent; es wird von demselben nicht zu einer Säure oxydirt.

Aus Silberlösung scheidet es nicht das Metall ab, sondern von weingeistiger Silberlösung wird schon in der Kälte alles Chlor als Chlorsilber gefällt und Sauerstoff dafür auf-

genommen, indem es sich wieder in Bittermandelöl verwandelt. Diese Fällung des Chlors durch Silber benimmt der Ansicht, das Chlorbenzol als Substitutionsproduct zu betrachten, viel ihrer Wahrscheinlichkeit, denn bekanntlich läfst sich in derartigen Verbindungen in der Regel das Chlor erst nach Zerstörung der organischen Substanz nachweisen.

In trockenem Ammoniak läfst sich das Chlorbenzol unverändert destilliren. Wässeriges oder weingeistiges Ammoniak sind in der Kälte ohne Wirkung auf das Chlorbenzol. Erwärmt man es damit im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit auf 100°, so werden Salmiak und Bittermandelöl gebildet.

Auch diese Reaction ist wesentlich von der des Bittermandelöls verschieden. Wäre es ein Substitutionsproduct desselben, so hätten sich Salzsäure und Hydrobenzamid bilden müssen :

$$\underset{\text{Bittermandelöl.}}{3\ C_{14}H_6O_2} + 2\ NH_3 = \underset{\text{Hydrobenzamid.}}{C_{42}H_{18}N_2} + 6\ HO$$

$$\underset{\text{Chlorbenzol.}}{3\ C_{14}H_6Cl_2} + 2\ NH_3 = C_{42}H_{18}N_2 + 6\ HCl.$$

Saure schwefligsaure Alkalien endlich verbinden sich unter keinem Verhältnifs mit dem Chlorbenzol; sie bieten im Gegentheil ein sehr bequemes Mittel, Chlorbenzol vom Bittermandelöl zu befreien.

Diese für die Aldehyde im Allgemeinen characteristischen Reagentien lieferten also ein negatives Resultat und die von ihnen hervorgerufenen Reactionen liefsen das Chlorbenzol nicht als Aldehyd betrachten.

Das Chlorbenzol mufste in eine andere Gruppe gebracht werden, und die gröfste Wahrscheinlichkeit schien mir für die Annahme zu sein, es als ein dem Elaylchlorür entsprechendes Chlorür eines Kohlenwasserstoffs anzusehen. Wichtig ist das Verhalten dieser Chlorüre gegen Kali, wodurch sie in Salzsäure und das Chlorür eines anderen Kohlenwasserstoffs zerlegt werden. Wie aus $C_4H_4Cl_2$, C_4H_3Cl und HCl entsteht,

konnte möglicherweise das Chlorbenzol $C_{14}H_6Cl_2$ in $C_{14}H_5Cl$ und HCl zerfallen.

Das Chlorbenzol wurde mit concentrirter weingeistiger Kalilösung einige Stunden im Wasserbade auf 100° erhitzt; es schied sich Chlorkalium ab und beim Oeffnen des Rohres war Bittermandelöl deutlich durch den Geruch zu erkennen. Der Inhalt wurde in Wasser geschüttet, das sich abscheidende Oel mit Chlorcalcium getrocknet und die Identität desselben mit Bittermandelöl durch den Siedepunkt, Darstellung der Verbindung mit saurem schwefligsaurem Natron und Umwandlung in Benzoësäure beim Stehen an der Luft bewiesen. Es war also wie bei Behandlung mit Ammoniak und Silberlösung alles Chlor gegen Sauerstoff ausgetauscht, und wenn auch eine Aehnlichkeit in der Constitution mit dem Elaylchlorür stattfindet, so übt Kali doch auf beide eine ganz verschiedene Wirkung aus. — Concentrirte wässerige Kalilauge mit Chlorbenzol im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt, bringt dieselbe Umwandlung, nur langsamer wie weingeistiges Kali, hervor; zugleich wird benzoësaures Kali gebildet.

Es bleibt jetzt nur noch übrig, das Chlorbenzol als das Chlorür eines zweisäurigen Alkohols anzusprechen; diese fallen allerdings zusammen mit den Chlorüren derjenigen Kohlenwasserstoffe, zu welchen das Elaylchlorür gehört; aber erst durch die neuesten Entdeckungen von Wurtz ist hierüber Licht verbreitet, und zur Zeit, als ich mit dem Chlorbenzol die darauf bezüglichen Versuche anstellte, waren diese Relationen noch unbekannt.

Meine Versuche zielten darauf hin, durch wechselseitige Zersetzung aus dem Chlorbenzol ätherartige Verbindungen darzustellen, was vollkommen glückte.

Ich schlage für den Alkohol, dessen Chlorür das Chlorbenzol ist, den Namen *Benzolalkohol* vor, woraus sich dann die Namen der übrigen Verbindungen von selbst ergeben.

Das *Radical* des Chlorbenzols $C_{14}H_6$ oder $C_{28}H_{12}$ hätte sich auf gleiche Weise bilden können, wie z. B. das Aethyl aus dem Aethyljodür durch Behandlung mit Metallen. Es konnten aber Natrium und Kalium mit dem Chlorbenzol gekocht, also auf 206° erhitzt werden, ohne dafs das Metall im Mindesten seinen Glanz einbüfste und sich die geringste Menge eines Chlormetalls abschied.

Die *Doppeläther* wurden nach der Williamson'schen Methode durch doppelte Zersetzung mit den Natriumverbindungen der übrigen Alkohole dargestellt.

Methylbenzoläther $\left.\begin{matrix} C_{14}H_6 \\ (C_2\,H_3)_2 \end{matrix}\right\} O_4$. — In vollkommen reinem und trockenem Holzgeist wurde eine gewogene Menge Natrium (2 Aeq.) aufgelöst, darauf Chlorbenzol zugefügt (1 Aeq.) und einige Stunden gekocht, wobei viel Chlornatrium sich abschied. Den überschüssigen Holzgeist entfernte ich gröfstentheils durch Destillation aus dem Wasserbade, vermischte den Rückstand mit Wasser, nahm die sich erhebende Flüssigkeit, den Methylbenzoläther, mit der Pipette ab und destillirte ihn nach dem Trocknen mit eingesenktem Thermometer.

Er ist wasserhell, in Wasser nicht, in Holzgeist, Weingeist und Aether leicht löslich, riecht dem Aethylbenzoläther ähnlich, ist schwerer als Wasser und siedet bei 208°, wobei jedoch ein jedesmal bleibender brauner Rückstand eine Zersetzung andeutet. Die Bestimmung des Siedepunktes wurde sowohl bei diesem als auch den übrigen Doppeläthern in der Art ausgeführt, wie Kopp*) sie beschrieben hat, und die Correction für den aus dem Siedegefäfs herausragenden Theil des Quecksilberfadens nach der von ihm gegebenen Tabelle berechnet. In der Flüssigkeit befand sich frisch ausgeglühtes Platinblech und die Thermometerkugel befand sich immer nur im Dampf.

*) Diese Annalen XCIV, 259.

Stelle des Thermometers im Kork = 70°
Unmittelbar abgelesener Siedepunkt = 205°
Temperatur des zweiten Thermometers = 41°.

Hieraus berechnet sich :

$$N = 205 - 70 = 135$$
$$T - t = 205 - 41 = 164$$

und die anzubringende Correction = 3°,36. Oben ist dafür die runde Zahl 208 gegeben.

Aethylbenzoläther $\left.\begin{matrix}C_{14}H_8\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4$. — Bei der Darstellung desselben wurde genau wie beim Methylbenzoläther verfahren, nur wurde natürlich statt Holzgeist absoluter Weingeist angewandt.

Er ist eine wasserhelle, sehr angenehm nach Geranium riechende Flüssigkeit, besitzt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie der Methylbenzoläther, siedet unter nur geringer Zersetzung bei 222° und ist schwerer als Wasser.

Stelle des Thermometers im Kork = 22°
Unmittelbar abgelesener Siedepunkt = 217°
Temperatur des zweiten Thermometers = 33°.

$$N = 217 - 22 = 195$$
$$T - t = 217 - 33 = 184.$$

Die Correction berechnet sich daraus zu 5°,44 ; auch hierfür ist wieder die runde Zahl 5 addirt. — Bei der Verbrennung lieferten :

0,189 Grm. Substanz 0,506 CO_2 und 0,1534 HO.

	Berechnet	Gefunden
C	73,33	73,01
H	8,88	9,01
O	17,79	—
	100,00.	

Amylbenzoläther $\left.\begin{matrix}C_{14}H_8\\(C_{10}H_{11})_2\end{matrix}\right\}O_4$. — Die Abscheidung dieses Aethers mit Wasser ist nicht anwendbar, weil auch das

Fuselöl zu wenig löslich darin ist; man mufs daher beide durch fractionirte Destillation trennen.

Der Amylbenzoläther ist ein schwach gelblich gefärbtes Oel, besitzt einen an Fuselöl erinnernden Geruch, ist leichter als Wasser und siedet unter ziemlich bedeutender Zersetzung bei etwa 292°.

Stelle des Thermometers im Kork = — 40°
Unmittelbar abgelesener Siedepunkt = 280°
Temperatur des zweiten Thermometers = 32°.

$$N = 280 + 40 = 320$$
$$T - t = 280 - 32 = 248.$$

Die Correction beträgt hier 12°; der wahre Siedepunkt würde also 292° sein. Auf diese Bestimmung lege ich jedoch keinen grofsen Werth, denn die Zersetzung des Amylbenzoläthers ist so bedeutend, dafs das Thermometer allmälig bis auf 290° stieg; der dann noch in der Retorte bleibende Rückstand, ungefähr $\frac{1}{10}$ der angewandten Flüssigkeit, war gelb und destillirte nicht mehr ungefärbt über.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten :

0,2645 Grm. Substanz gaben 0,746 CO_2 und 0,2445 HO.

Die obige Formel verlangt folgende Werthe :

	Berechnet	Gefunden
C	77,27	76,90
H	10,60	10,37
O	12,13	—
	100,00.	

Vergleicht man die an den drei Doppeläthern beobachteten Siedepunkte :

$$C_{18}H_{12}O_4 = 208^\circ$$
$$C_{22}H_{16}O_4 = 222^\circ$$
$$C_{34}H_{28}O_4 = 292^\circ,$$

so sieht man sogleich, dafs sie dem am häufigsten beobachteten Gesetze, nach welchem der Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 die Siedepunktsdifferenz von 19° entspricht, sich nicht unterordnen. Bei Vergleichung der ersten beiden Aether

findet man für C_2H_2 die Siedepunktsdifferenz 7° und bei den beiden letzteren für C_2H_2 die Differenz 11,4°.

Die Siedepunktsdifferenz 19° für C_2H_2 Zusammensetzungsdifferenz findet sich ebenfalls nicht bei den Aethern und Doppeläthern der einsäurigen Alkohole, bei dem Methyläther, Aethyläther, Methyl-Aethyläther u. s. w. Bei den Doppeläthern der zweisäurigen Alkohole, die mit den von mir beschriebenen Benzoläthern in noch viel näherer Beziehung stehen, kann eben so wenig eine Abhängigkeit des Siedepunkts von der Zusammensetzung bis jetzt nachgewiesen werden :

Methylal	$= \left.\begin{matrix} C_2H_2 \\ (C_2H_3)_2 \end{matrix}\right\} O_4$	$= 42°$	
			Differenz 13°
Methyl-Glycoläther	$= \left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ (C_2H_3)_2 \end{matrix}\right\} O_4$	$= 55°$	
			Differenz 30°
Aethyl-Methyl-Glycoläther	$= \left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ (C_2H_3)(C_4H_5) \end{matrix}\right\} O_4$	$= 85°$	
			Differenz 20°.
Aethyl-Glycoläther (Acetal)	$= \left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ (C_4H_5)_2 \end{matrix}\right\} O_4$	$= 105°$	

In den ersten Gliedern entspricht der Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 die Siedepunktsdifferenz 13°, in den beiden folgenden 30°, in den beiden letzten dagegen nur 20°.

Es ist bemerkenswerth, dafs bei vielen Verbindungen mit Radicalen, die 2 H äquivalent sind, die Siedepunktsdifferenz 19° nicht zutrifft, z. B. auch nicht bei den Aetherarten der Kohlensäure, Oxalsäure und Bernsteinsäure.

Die *zusammengesetzten Aether* des Benzolalkohols entstehen meistens leicht aus dem Chlorbenzol und den Silbersalzen der Säuren. Vollkommen rein habe ich bis jetzt nur den Essigsäure-Benzoläther erhalten können, weil er krystallisirt; die übrigen sind dickflüssig und nicht unzersetzt destillirbar. Aus diesem Grunde habe ich mich vorzugsweise auf das Studium des Essigsäure-Benzoläthers beschränkt.

Essigsäure - Benzoläther $\left.\begin{matrix} C_{14}H_6 \\ (C_4H_3O_2)_2 \end{matrix}\right\} O_4$. — Vollkommen rockenes essigsaures Silberoxyd (etwas mehr als 2 Aeq.)

wird in einer Reibschale mit Chlorbenzol (1 Aeq.) zusammengerieben und das kaum feuchte Gemenge in ein Kölbchen gebracht. Sobald man gelinde erwärmt, tritt eine heftige Reaction unter Entwickelung weifser Dämpfe ein, und es ist defshalb rathsam, um zu grofse Erhitzung und dadurch bewirkte Zersetzung zu vermeiden, nicht mehr als 10 Grm. des Silbersalzes zu einem Versuche anzuwenden; die Ausbeute bleibt dann doch noch weit unter der berechneten Menge. Man läfst erkalten, übergiefst die Masse mit Aether, giefst diesen nach einiger Zeit ab und wieder neuen Aether auf den Rückstand, so lange noch etwas von demselben ausgezogen wird. Von den vereinigten ätherischen Auszügen wird der Aether im Wasserbade abdestillirt, das zurückbleibende gelbliche Oel mit verdünnter Sodalösung von anhängender Säure (Essigsäure) befreit, mit Wasser gewaschen, endlich nochmals in wenig Aether gelöst und die filtrirte Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Der Essigsäure-Benzoläther bleibt zuerst als dickflüssiges Oel zurück, in welchem sich jedoch schon nach 24 Stunden kleine Zwillingskrystalle ausgebildet haben. Man trennt dieselben von dem Flüssigen, das bei längerem Stehen vollständig erstarrt.

Der Essigsäure-Benzoläther krystallisirt in vollkommen weifsen, glänzenden kleinen Krystallen, die viele Aehnlichkeit mit den beim Gypse vorkommenden sog. Schwalbenschwanzkrystallen besitzen und dem klinorhombischen Systeme anzugehören scheinen. Er scheidet sich aus Aether und Weingeist, in welchen er sehr leicht löslich ist, beim Verdunsten erst ölartig aus und wird auch aus der weingeistigen Lösung durch Wasser nur als Oel gefällt. Oft ereignet es sich, dafs dieses Oel sehr lange flüssig bleibt, dann aber bei der Berührung mit einem eckigen Körper oder beim Schütteln plötzlich erstarrt. Er schmilzt bei 36° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch.

Bei der Verbrennung lieferten 0,274 Grm. 0,6395 CO_2 und 0,1505 HO.

		Berechnet	Gefunden
C_{22}	132	63,5	63,6
H_{12}	12	5,8	6,1
O_8	64	30,7	—
	208	100,0.	

Der Essigsäure-Benzoläther ist nicht unzersetzt flüchtig. Wird er in einer Retorte mit eingesenktem Thermometer erhitzt, so beginnt das Sieden schon bei 190°, und das Thermometer steigt allmälig auf 240°. Das Destillat reagirt auf feuchtes Lackmuspapier sauer, riecht stark nach Essigsäure und Bittermandelöl und wird von kohlensaurem Natron unter Aufbrausen und Abscheidung von Bittermandelöl gelöst. Der Essigsäure-Benzoläther hat sich zerlegt in Essigsäureanhydrid und Bittermandelöl :

$$\left.\begin{matrix} C_{14}H_6 \\ (C_4H_3O_2)_2 \end{matrix}\right\} O_4 = C_{14}H_6O_2 + \left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\} O_2.$$

Es hat folglich eine ganz ähnliche Zersetzung stattgefunden, wie bei der Destillation des Benzoyl-Acetylanhydrids :

$$2\left(\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ C_4\,H_3O_2 \end{matrix}\right\} O_2\right) = \left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ C_{14}H_5O_2 \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\} O_2.$$

Von wässerigem Kali wird der Essigsäure-Benzoläther beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 100° zerlegt; das Volumen des Oels nimmt bedeutend ab und es erstarrt nicht mehr beim Erkalten; am Geruch und Verhalten gegen saure schwefligsaure Alkalien wurde es als Bittermandelöl erkannt und aus der Kalilauge durch Schwefelsäure Essigsäure entwickelt. Ich hoffte bei diesem Versuche Benzolalkohol zu erhalten, erhielt statt seiner aber nur Bittermandelöl :

$$\left.\begin{matrix} (C_4H_3O_2)_2 \\ C_{14}H_6 \end{matrix}\right\} O_4 + 2\,HO = C_{14}H_6O_2 + 2\,C_4H_4O_4.$$

Wässeriges Ammoniak mit dem Essigsäure-Benzoläther wieder im zugeschmolzenen Rohre einige Zeit auf 100° er-

hitzt, bewirkte eine Zersetzung desselben in Acetamid und Hydrobenzamid. Die wässerige Lösung hinterliefs beim Verdunsten das Acetamid, während das Hydrobenzamid sich als harte Masse ausgeschieden hatte. Es wurde von Salzsäure in Bittermandelöl und Ammoniak zerlegt, krystallisirte aus Aether in gut ausgebildeten Krystallen, von welchen 0,2385 Grm. lieferten 0,7395 Kohlensäure und 0,133 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C_{42}	84,5	84,5
H_{18}	6,0	6,2
N_2	9,5	—
	100,0.	

Wird der Essigsäure-Benzoläther mit verdünnter Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt, so bildet sich wieder Bittermandelöl.

Zwei andere Benzoläther mit einbasischen Säureradicalen habe ich dargestellt, ihre Eigenschaften jedoch nicht ausführlich untersucht, weil sie dazu nicht rein genug waren; es sind der Valeriansäure- und Benzoësäure-Benzoläther.

Valeriansäure-Benzoläther. — Die Bildung desselben aus Chlorbenzol und valeriansaurem Silberoxyd geht unter denselben Erscheinungen vor sich, wie beim Essigsäure-Benzoläther. Die Masse ist aber bei beendeter Einwirkung nicht fest, sondern dickflüssig und tritt an Aether ein Oel ab, das beim Verdunsten des Lösungsmittels gelb gefärbt und dickflüssig zurückbleibt und unter allen Verhältnissen nicht krystallisiren wollte. Obgleich ein Ueberschufs von valeriansaurem Silberoxyd angewandt war, enthielt es noch Chlorbenzol, wefshalb auch die Analyse schlecht stimmende Zahlen gab.

0,250 Grm. lieferten 0,6245 Grm. CO_2 und 0,1730 HO.

Berechnet nach der Formel $\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\(C_{10}H_9O_2)_2\end{matrix}\right\}O_4$			Gefunden
C_{34}	204	69,8	67,9
H_{24}	24	8,2	7,6
O_8	64	22,0	—
	292	100,0.	

Durch Destillation wurde dieser Aether zerlegt und wahrscheinlich auf gleiche Weise, wie der Essigsäure-Benzoläther; denn das Destillationsproduct trat an kohlensaures Natron langsam Valeriansäure ab und Bittermandelöl blieb zurück :

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\(C_{10}H_9O_2)_2\end{matrix}\right\}O_4 = C_{14}H_6O_2 + \left.\begin{matrix}C_{10}H_9O_2\\C_{10}H_9O_2\end{matrix}\right\}O_2.$$

Benzoësäure-Benzoläther. — Schon beim Zusammenreiben des Chlorbenzols mit benzoësaurem Silberoxyd erwärmt sich die Mischung, wird knetbar und mufs jetzt schnell in einen Kolben mit aufgestecktem Glasrohr gebracht werden, um die heftig reizenden Dämpfe von Chlorbenzol abzuleiten. Der nach dem Erkalten bereitete ätherische Auszug ist braun gefärbt und liefert beim Verdunsten eine zähflüssige, braune Masse, die nicht krystallisirt. Der einzige Versuch, der mit diesem zur Analyse untauglichen Product angestellt wurde, betraf das Verhalten gegen weingeistige Kalilösung. Beim Vermischen damit erstarrte die Masse von ausgeschiedenem benzoësaurem Kali, ohne dafs Erwärmung von aufsen nöthig war; durch Zusatz von Wasser wurde das Salz gelöst und ein Oel abgeschieden, welches wegen seiner Verbindbarkeit mit saurem schwefligsaurem Natron nur Bittermandelöl sein konnte.

Noch weit schlechtere Resultate lieferten die Versuche, die zusammengesetzten Benzoläther mit zweibasischem Säureradical darzustellen. Die Zusammensetzung läfst sich voraussagen; so wird die Formel des Oxalsäure - Benzoläthers $\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\C_4O_4\end{matrix}\right\}O_4$, des Schwefelsäure - Benzoläthers $\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\S_2O_4\end{matrix}\right\}O_4$ sein;

aber keiner wurde in der Form erhalten, dafs eine Analyse hätte brauchbare Zahlen liefern können.

Schwefelsäure-Benzoläther, wie die schon beschriebenen Aether aus Chlorbenzol und schwefelsaurem Silberoxyd bereitet, ist ein rothbraunes, nicht krystallisirendes Oel.

Oxalsäure-Benzoläther läfst sich nach der Methode, welche die übrigen Aether lieferte, nicht bereiten. Die Einwirkung des Chlorbenzols auf oxalsaures Silberoxyd ist so heftig, dafs die organische Substanz fast vollständig zerstört wird. Ich suchte die Reaction zu mäfsigen, indem ich das Gefäfs mit dem Silbersalz in eine Kältemischung stellte, das ebenfalls abgekühlte Chlorbenzol hinzugofs und nun durch Hineinwerfen einiger Körnchen heifsen Sandes die Reaction in Gang brachte, oder indem ich eine kleine Menge des Silbersalzes mit viel Sand und dann mit dem Chlorbenzol mischte. Es war alles vergeblich : sobald an einem Punkte die Einwirkung vor sich ging, pflanzte sie sich schnell unter Entwickelung starker Hitze durch die Masse fort. Mit Aether konnte dann nur etwas Chlorbenzol, das der Zersetzung entgangen war, ausgezogen werden.

Bernsteinsäure-Benzoläther bietet nicht die Schwierigkeiten wie der vorhergehende; wenigstens läfst sich das bernsteinsaure Silberoxyd mit dem Chlorbenzol ohne Auftreten dieser aller Kältemischungen spottenden Erhitzung vermengen und Aether zieht auch ein Product aus, welches wahrscheinlich den gewünschten Aether enthält. Jedoch beim Waschen mit verdünnter Sodalösung zerlegt es sich allmälig in freie Bernsteinsäure und Bittermandelöl, und unterläfst man das Waschen mit der alkalischen Flüssigkeit und setzt die ätherische Lösung der Luft zur Verdunstung aus, so findet mit der Zeit dieselbe Zersetzung statt, die an der fortwährend herauskrystallisirenden Bernsteinsäure zu erkennen ist.

Noch einen Versuch will ich anführen, der bei Wiederholung in gröfserem Mafsstabe, wozu mir das Material fehlte, gewifs ein interessantes Resultat geben wird. Wenn man nämlich Chlorbenzol mit weingeistiger Rhodankaliumlösung längere Zeit im verschlossenen Gefäfs auf 100° erhitzt, so werden Chlorkalium und ein Oel gebildet, dessen Geruch an den des Senföls erinnert. Auf trockenes Cyankalium dagegen wirkt das Chlorbenzol bei 100° nicht ein; wie das Verhalten bei Gegenwart von Weingeist ist, wurde nicht untersucht.

Ich schliefse hiermit meine Mittheilungen über die Verbindungen des Benzolalkohols, eines Gliedes einer neuen Gruppe von Verbindungen, von welchen vor wenigen Monaten das erste von Wurtz beschrieben wurde. Dafs es zweisäurige Alkohole geben müsse, liefs das Gerhardt'sche System voraussehen; man kannte bis jetzt aber noch nicht die Wege, auf welchen sie zu erreichen sein würden.

Die vom Typus Wasser sich ableitenden Verbindungen bilden Reihen, die ihre positiven, negativen und intermediären Glieder besitzen. Während die negative Seite schon lange vollständig bekannt war, fehlten auf der positiven die den zweibasischen Säuren entsprechenden Glieder, welche Lücke jetzt durch die zweisäurigen Alkohole ausgefüllt ist :

Typus	Positive Seite	Negative Seite
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Weingeist	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Essigsäure
$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ Benzolalkohol	$\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ Bernsteinsäure
$\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$ Glycerin	$\left.\begin{matrix}C_{14}HO_8\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$ Meconsäure.

Diese Anschauungsweise, dafs zweisäurige Alkohole und zweibasische Säuren eine Reihe bilden, gestattet mit ziemlicher Sicherheit, viele Eigenschaften jener vorauszusagen; denn sie werden zu diesen in demselben Verhältnifs stehen, wie die einsäurigen Alkohole zu den einbasischen Säuren.

Die Aether der einsäurigen Alkohole entsprechen den Anhydriden der einbasischen Säuren :

$$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2 \qquad \left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

Aether Essigsäureanhydrid.

Zur Bildung, sowohl dieser Aether als Anhydride sind immer 2 Aeq. des Alkohol- oder Säureradicals erforderlich; durch einfache Wasserabgabe entstehen sie nie aus dem zugehörigen Alkohol oder der zugehörigen Säure.

Anders ist es mit den zweibasischen Säuren; nur wenige, z. B. Oxalsäure, Salicylsäure, sind unzersetzt flüchtig und auch nur, wenn geringe Mengen sehr vorsichtig erhitzt werden; als Regel mufs man das Zerfallen derselben bei der Destillation in das Anhydrid und in Wasser ansehen :

$$\left.\begin{matrix} C_8H_4O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 = C_8H_4O_4,\ O_2 + 2\ HO$$

Bernsteinsäure Bernsteinsäureanhydrid.

Dieselbe Regel wird sich auf die zweisäurigen Alkohole anwenden lassen; die meisten derselben werden wahrscheinlich bei der Destillation in Wasser und in das Anhydrid, d. h. den Aether des Alkohols zerfallen :

$$\left.\begin{matrix} C_{14}H_6 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 = C_{14}H_6O_2 + 2\ HO.$$

In den Aethern der zweisäurigen Alkohole ist hiernach wie in den Anhydriden der zweibasischen Säuren nur 1 Aeq des Radicals, ein wichtiger Unterschied von den einsäurigen und einbasischen Verbindungen.

In diesem Verhalten liegt auch wohl die Erklärung des Umstandes, dafs alle meine Versuche zur Darstellung des

Benzolalkohols vergeblich waren; statt seiner trat immer Bittermandelöl auf. Der bei den Zersetzungen, z. B. des Essigsäure-Benzoläthers mit Kali zuerst abgeschiedene Benzolalkohol zerfiel sogleich in Wasser und den Benzoläther; dieser ist aber isomerisch mit dem Bittermandelöl und geht sehr leicht in dieses über. Identisch sind beide Verbindungen gewifs nicht, weil Aldehyde und Aether ein ganz verschiedenes specifisches Volumen besitzen. Das Verhalten des Essigsäure-Benzoläthers und des Bittermandelöls gegen Ammoniak wird gleichfalls dadurch erklärt, dafs das Bittermandelöl sich unter noch nicht erforschten Umständen in den isomerischen Aether des Benzolalkohols umsetzt. Wie aus den Anhydriden der Säure durch Einwirkung des Ammoniaks eine amidartige Verbindung entsteht, so auch aus den Aethern der zweisäurigen Alkohole; eine solche Verbindung ist das Hydrobenzamid :

$$C_{42}H_{18}N_2 = N_2\begin{cases}C_{14}H_6\\C_{14}H_6\\C_{14}H_6\end{cases}$$

Der rationelle Name wäre demnach *Tribenzolamin.* Man hat sich daran zu erinnern, dafs das Benzol zweibasisch ist, die Aminbase also vom Typus $2\,NH_3$ abgeleitet werden mufs. In der That ist das Hydrobenzamid auch eine Aminbase, die freilich so leicht zersetzbar ist, dafs sie, mit wässerigen Säuren behandelt, wieder in Ammoniak und Bittermandelöl zerfällt; wendet man aber trockenes Salzsäuregas an, so werden 3 Aeq. aufgenommen und $N_2\begin{cases}C_{14}H_6\\C_{14}H_6\\C_{14}H_6\end{cases}, 3\,HCl$ entsteht.

Das Auftreten der Hydramide bei Behandlung der übrigen Aldehyde mit Ammoniak beweist, dafs auch diese leicht in die Aether zweisäuriger Alkohole übergehen, was am Cuminaldehyd schon durch Versuche bewiesen ist.

Die Umsetzung der Elemente des Bittermandelöls in eine isomerische, aber verschieden constituirte Verbindung, den Aether des Benzolalkohols, oder umgekehrt, würde als sehr gewagte Speculation angesehen werden müssen, wenn nicht schon mehrere Beispiele ähnlicher Umsetzungen beobachtet wären : durch Hofmann's und Cahours' ausgezeichnete Untersuchungen sind wir mit den Verbindungen des Allylalkohols $C_6H_6O_2$ bekannt geworden; alle seine Versuche, aus den zusammengesetzten Aethern den Alkohol selbst abzuscheiden, scheiterten anfangs, da Kali nicht den Allylalkohol, sondern den isomerischen Propylaldehyd in Freiheit setzte; nur mit Ammoniak wurde aus dem Oxalsäure-Allyläther Allylalkohol erhalten. Also fast dieselbe Umsetzung, die ich beim Essigsäure-Benzoläther beobachtete :

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \text{ verwandelte sich in } \left.\begin{matrix} C_6H_5O_2 \\ H \end{matrix}\right\}.$$

Natanson stellte durch Erhitzen des Elaylchlorürs mit Ammoniak eine Basis dar, die er unpassend Acetylammonium nennt, denn sie enthält nicht das Radical Acetyl der Essigsäure, $C_4H_3O_2$, sondern das Radical des Vinylalkohols C_4H_3, der mit dem Allylalkohol homolog ist. Salpetrige Säure müfste aus dieser Basis den Alkohol, oder den Salpetrigsäureäther des Alkohols abscheiden, wie es bei dem Aethylamin, Phenylamin u. s. w. der Fall ist; statt dessen tritt aber der isomerische Aldehyd der Essigsäure $C_4H_4O_2$ auf, wieder genau dieselbe Umsetzung der Elemente, wie sie beim Allylalkohol beobachtet wurde.

Diese beiden Punkte, Zerlegbarkeit der zweisäurigen Alkohole in Wasser und ihre Aether durch Destillation und zweitens Umsetzung der Aether in die isomerischen Aldehyde, lassen sich nach den Untersuchungen von Wurtz über den Glycolalkohol nicht für alle diese Verbindungen annehmen.

Das Glycol $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ destillirt bei 195° unzersetzt, zerlegt sich nicht in $C_4H_4O_2$ und 2 HO; es ist aber auch ein Glied der Fettsäurereihe, während der Benzolalkohol der Gruppe der aromatischen Säuren angehört; ferner enthält es nur 4 Atome Kohlenstoff, während der Benzolalkohol 14 derselben zählt und bekanntlich Verbindungen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt leichter unzersetzt destilliren.

Den Glycoläther hat Wurtz noch nicht dargestellt. In einer Abhandlung von ihm über die Einwirkung des Chlors auf Aldehyd (Ann. de Chim. et de Phys. 1857, Januarheft) spricht er die Vermuthung aus, dafs die aus dem Aldehyd durch Einflufs der Zeit sich häufig bildende Verbindung $C_8H_8O_4$ der Aether des Glycols $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_4\end{matrix}\right\}O_4$ sein könnte, glaubt also in demselben wie in den Aethern der einsäurigen Alkohole 2 Atome des Alkoholradicals enthalten; mir scheint es wahrscheinlicher, dafs der Aether $C_4H_4O_2$ zusammengesetzt ist, und bei den Versuchen, ihn darzustellen, sogleich in den isomerischen Aldehyd der Essigsäure übergehen wird.

Es sei mir erlaubt, in dem Folgenden auf einige Beziehungen der Kohlenwasserstoffe, Aldehyde und Alkohole zu einander aufmerksam zu machen, die, wenn sie sich auch in der Zukunft nicht vollständig bestätigen sollten, doch vielleicht das Gute haben, einige neue Ideen anzuregen.

Als Grundsatz nehme ich an, dafs jede chemische Verbindung nur *eine* Rolle spielen kann, z. B. eine einbasische Säure nie zugleich als zweibasische Säure auftritt. Wenn also die Salicylsäure bald sich wie eine einbasische, bald wie eine zweibasische Säure verhält, so müssen wir glauben, dafs es zwei ganz verschiedene, aber sehr leicht in einander übergehende Salicylsäuren giebt. Weit bequemer ist es freilich, eine Wandelbarkeit der Typen anzunehmen, wie dieses

auch von Gerhardt im letzten Bande seiner organischen Chemie geschehen ist; so lange aber die Kopp'schen Untersuchungen über das specifische Volum nicht anders gedeutet werden können, müssen wir an einer Unwandelbarkeit des Typus festhalten.

Dagegen findet eine Umsetzung der Elemente einer Verbindung in eine andere isomerische weit häufiger statt, als man bisher geglaubt hat. Die Umsetzung des Allylalkohols in den Propylaldehyd ist hierfür ein sehr in die Augen fallendes Beispiel, und wahrscheinlich sind die meisten Fälle der organischen Chemie, die man mit dem Namen „andere Modification" oder „allotropischer Zustand" bezeichnet, hierher zu rechnen.

Gehen wir von den *Kohlenwasserstoffen* aus, die mit dem Elayl homolog sind, so sind diese zweibasisch, oder besser ausgedrückt C_4H_4 ist äquivalent $2H$. Sie sind in der einen Modification die Wasserstoffverbindungen von Alkoholradicalen, das Elayl also $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H\end{matrix}\right\}$, d. h. Vinylwasserstoff (Vinylalkohol $C_4H_4O_2$ homolog dem Allylalkohol $C_6H_6O_2$); in der anderen Modification enthalten sie ein untheilbares Radical, das Radical eines zweisäurigen Alkohols C_4H_4. In der letzten Modification befindet sich das Elayl im freien Zustande; es verbindet sich direct mit 2 Atom Chlor, Brom, Jod, und aus diesen können durch wechselseitige Zersetzung, wie aus den Chlorüren, Bromüren, Jodüren aller Alkoholradicale, die zusammengesetzten Aether und mittelbar der Alkohol dargestellt werden (Wurtz' Darstellung des Glycolalkohols).

Ob die erste Modification, der Vinylwasserstoff, in freiem Zustande existiren kann, mufs man dahin gestellt sein lassen; aber Vinylverbindungen sind aus dem Elayl leicht zu erhalten; Elaylchlorür mit Kali behandelt, geht in Vinyl-

chlorür $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\ Cl\end{matrix}\right\}$, mit Ammoniak in Vinylammoniumoxydhydrat über.

Ob für die mit dem Benzin $C_{12}H_6$ homologen Kohlenwasserstoffe die eben erwähnten Beziehungen gelten, kann erst nach genauerem Studium derselben entschieden werden.

Führt man noch ein drittes Verhalten des Elayls mit auf, durch Schwefelsäure in gewöhnlichen Weingeist verwandelt zu werden, so kann man nicht weniger als 3 Alkohole aus dem Elayl (und damit homologen Kohlenwasserstoffen) erhalten :

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3\\ H\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left.\begin{matrix}C_4H_5\\ H\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left.\begin{matrix}C_4H_4\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4$$

Vinylalkohol, Weingeist, Glycolalkohol.

Die *Aldehyde* sind äquivalent 2 H. Im freien Zustande enthalten sie ein einbasisches Radical :

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\ H\end{matrix}\right\} \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\ H\end{matrix}\right\}$$

Acetaldehyd, Bittermandelöl.

Mit ihnen isomerisch, aber nur selten im freien Zustand beobachtet, sind die dem Vinylalkohol homologen einsäurigen Alkohole und die zu den zweisäurigen Alkoholen gehörigen Aether :

Der Allylalkohol, isomerisch mit dem Propylaldehyd, ist im freien Zustand beobachtet, verwandelt sich aber leicht in Propylaldehyd. Der Benzoläther, isomerisch mit dem Bittermandelöl, setzt sich im Entstehungsmomente in diese Verbindung um.

Aus den Aldehyden können Verbindungen der zweisäurigen Alkohole dargestellt werden : Bittermandelöl und Cuminol mit Phosphorchlorid zusammengebracht geben Chlorbenzol $\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\ Cl_2\end{matrix}\right\}$ und Chlorcuminol $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{12}\\ Cl_2\end{matrix}\right\}$. Wahrscheinlich ist das Verhalten der übrigen, mit dem Acetaldehyd homologen

Aldehyde gegen Phosphorchlorid dasselbe, denn Oenanthol liefert damit $C_{14}H_{14}Cl_2$. Ob dieses das Chlorür des zweisäurigen Oenanthylalkohols, also $\left.\begin{matrix}C_{14}H_{14}\\Cl_2\end{matrix}\right\}$ ist, mufs noch geprüft werden; wäre dieses der Fall, so wäre es identisch mit dem Chlorür des Oenanthylens ($C_{14}H_{14}$) und damit eine Brücke gegeben, um von den Aldehyden zu den Kohlenwasserstoffen C_nH_n zu gelangen; auch aus den Aldehyden wäre dann die Darstellung der drei oben bei den Kohlenwasserstoffen genannten Alkohole möglich.

Von den *Alkoholen* berücksichtige ich hier nur die einsäurigen und zweisäurigen.

Einsäurige Alkohole kennt man in der Fettsäurereihe zwei verschiedene Gruppen, mit den Radicalen C_nH_{n-1} und C_nH_{n+1}. Beispiele dafür sind :

$$C_4H_4O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_3\\H\end{matrix}\right\}O_2 \qquad C_4H_6O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

Vinylalkohol — Weingeist.

$$C_6H_6O_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2 \qquad C_6H_8O_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_7\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

Allylalkohol — Propylalkohol.

In der Reihe der aromatischen Säuren ist nur die dem Weingeist entsprechende Gruppe bekannt, z. B.

$$C_{14}H_8O_2 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

Benzalkohol.

Die dem Elayl homologen Kohlenwasserstoffe sind die Wasserstoffverbindungen der Radicale der ersten Alkoholgruppe, z. B. C_6H_6, Propylen, ist $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}$, Propylenwasserstoff.

In einer weniger directen Beziehung stehen sie zu der zweiten Gruppe der Alkohole, können aber leicht daraus erhalten werden, z. B. Elayl aus Weingeist.

Die dem Benzin homologen Kohlenwasserstoffe verhalten sich zu der dritten Gruppe der Alkohole wie das Propylen zum Allylalkohol, z. B. Toluol $C_{14}H_8$ ist der Benzilwasserstoff $\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\H\end{matrix}\right\}$.

Die Aldehyde, homolog mit dem Acetaldehyd, sind isomerisch mit den Alkoholen der ersten Gruppe und entstehen sehr leicht aus diesen (Propylaldehyd aus Allylalkohol); aus der zweiten Alkoholgruppe werden sie nur durch oxydirende Substanzen, welche 2 Aeq. H wegnehmen, erhalten.

Die Aldehyde der aromatischen Säuren entstehen aus den aromatischen Alkoholen ebenfalls durch Entziehung von 2 At. Wasserstoff, aber umgekehrt die Alkohole auch aus den Aldehyden beim Behandeln mit weingeistigem Kali.

Zweisäurige Alkohole sind gleichfalls in den beiden Hauptfamilien der organischen Verbindungen bekannt, bis jetzt freilich nur näher untersucht :

$$C_4H_6O_4 = \left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 \quad \text{und} \quad C_{14}H_8O_4 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$$

Glycol Benzolalkohol.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_n sind die Radicale der Glycolalkohole, und ihre Jodüre, Bromüre und Chlorüre bilden sich direct aus Jod, Brom, Chlor und den Kohlenwasserstoffen. Die Aldehyde $C_nH_nO_2$ sind wahrscheinlich isomerisch mit den Aethern der Glycolalkohole, und man wird auch die Aldehyde statt der Aether bei dem Versuche, diese darzustellen, erhalten. Ferner ist es wahrscheinlich, dafs diese Aldehyde bei Behandlung mit Phosphorchlorid die Chlorüre der Glycolalkohole liefern werden.

Der Benzolalkohol, noch nicht im isolirten Zustande bekannt, zerfällt leicht in Wasser und seinen Aether, der isomerisch mit dem Bittermandelöl ist und darin übergeht; letzteres aber mit Phosphorchlorid zusammengebracht, wird zu dem Chlorür des Benzolalkohols (Chlorbenzol). Zu Kohlenwasserstoffen sind noch keine Verhältnisse des Benzolalkohols aufgefunden.

Ueber die Zusammensetzung des chlorsauren Baryts und Strontians;

von *Aug. Souchay.*

1. *Chlorsaurer Baryt.* — Chlorsaurer Baryt, nach der Methode von Böttger dargestellt, in schönen grofsen Krystallen erhalten, hatte die Zusammensetzung $BaO, ClO_5 + aq.$, wie diefs Wächter schon angiebt.

1,7287 Grm. lufttrockenes Salz gaben 1,2417 BaO, SO_3, entsprechend 47,18 pC. BaO. Obige Formel verlangt 47,42 pC. BaO.

2. *Chlorsaurer Strontian.* — Chlorsaurer Baryt wurde mit der berechneten Menge Schwefelsäure so zersetzt, dafs die Schwefelsäure schwach vorwaltete. Die so bereitete reine Chlorsäure wurde mit kohlensaurem Strontian im Ueberschufs versetzt, filtrirt und die Lösung des chlorsauren Strontians bei mittlerer Temperatur, über Schwefelsäure, unter dem Exsiccator verdunstet. — Es wurden körnige kleine Krystalle erhalten, die an der Luft rasch zerflossen. — Ein Theil derselben zwischen Fliefspapier geprefst ergab die folgende Zusammensetzung: 0,5685 Grm. in Wasser gelöst, mit Ammon und kohlensaurem Ammon gefällt, gaben 0,2424 Grm. SrO, CO_2 = 29,95 pC. SrO. Die Formel $SrO, ClO_5 + 5$ aq. verlangt 30,14 pC. SrO. Es stimmt diefs nicht mit der Angabe von Wächter, der das Salz wasserfrei fand; Chenevix fand 28 pC. Wasser im chlorsauren Strontian.

Das Salz löste sich leicht in Wasser, etwas schwieriger löste es sich in Weingeist.

Die wässerige Lösung gab mit Kieselflufssäure und Alkohol versetzt keinen Niederschlag. Mit arseniger Säure und Ammon versetzt ebenfalls nicht; also war das Präparat von Baryt und Kalk frei.

Verbesserte Darstellung des krystallisirten Siliciums.

Nach dem früher von mir angegebenen Verfahren *) schmilzt man Aluminium mit dem 20- bis 40fachen Gewicht Fluorkieselnatrium bei guter Glühhitze zusammen. Man kann aber, wie ich später fand, das letztere Salz ganz entbehren und seine umständliche Bereitung umgehen, wenn man das Aluminium mit dem 5fachen Gewicht Wasserglas und dem 10fachen Gewicht Kryolith in einem hessischen Tiegel zusammenschmilzt und die Masse etwa eine halbe Stunde lang im Flufs erhält. Ich wende dazu das schöne geschmolzene Wasserglas aus der Fabrik des Herrn Kuhlmann in Lille an. Man pulvert dasselbe, mengt es mit dem gepulverten Kryolith, füllt mit dem Gemenge den Tiegel halb voll, legt ein Stück Aluminium darauf und bedeckt dieses mit der anderen Hälfte des Pulvers. Man erhält so dunkel eisenschwarze, mit Silicium ganz gesättigte Reguli, deren Oberfläche in der Regel mit glänzenden 3- und 6seitigen Tafeln von Silicium bedeckt ist.

Es ist sonderbar, dafs diese aluminiumhaltigen Siliciummassen nicht wieder schmelzbar sind bei der Temperatur, bei der sie sich gebildet haben. Eine solche Kugel läfst sich in einem offenen Tiegel lange in starker Glühhitze erhalten, ohne zu schmelzen und ohne sich zu oxydiren. Wirft man sie glühend in kaltes Wasser, so fliefst ungefähr das halbe Volumen Aluminium als eine zusammenhängende Masse aus, die minutenlang unter dem Wasser glühend bleibt; das Silicium aber bleibt in der Form der Kugel als eine mit leeren Räumen erfüllte, zackig krystallinische Masse zurück. Bei der Darstellung des Siliciums ist es daher zweckmäfsig, den

*) Diese Annalen XCVII, 266.

Regulus vor der Auflösung in Salzsäure auf diese Weise zu behandeln, indem man dadurch viel Aluminium, wenn auch siliciumhaltig, wieder gewinnt und zu neuen Darstellungen anwenden kann.

W.

Vanadium im Gelbbleierz.

Bei Uebungsarbeiten mit Gelbbleierz, welches ich von Holenias' Erben zu Bleiberg in Kärnthen als sandförmiges Pulver erhalten hatte, wurde die Molybdänsäure auch nach dem Verfahren von Elbers *) daraus dargestellt. Es wurde das gepulverte Erz mit schwefelsäurefreiem kohlensaurem Natron und Kohle zusammengeschmolzen, die Masse mit Wasser ausgelaugt, die Lösung mit Salpetersäure übersättigt und zur Trockne verdunstet. Die trockene Masse war rothgelb, und als sie zur Abscheidung der Molybdänsäure mit Wasser übergossen wurde, entstand eine tief gelbe Lösung, die noch viel Molybdänsäure enthielt. Um die Ursache der gelben Farbe, die auf Vanadin zu deuten schien, auszumitteln und das viele salpetersaure Natron zu entfernen, wurde die Lösung mit Schwefelkalium gekocht und das Metall dann durch Salzsäure als Schwefelmetall gefällt. Nach dem Auswaschen und Trocknen wurde es vollständig geröstet und der Rückstand in Ammoniak gelöst. In diese Lösung wurde ein Stück Salmiak gestellt. In dem Mafse, wie er sich

*) Diese Annalen LXXXIII, 221.

auflöste, schied sich ein weifses Pulver ab, welches nach dem Auswaschen mit Salmiaklösung sich als vanadinsaures Ammoniak erwies. Beim Erhitzen an der Luft hinterliefs es dunkelbraune Vanadinsäure, die beim stärkeren Erhitzen schmolz und beim Erkalten zu einer dunkelrothen, sehr krystallinischen Masse erstarrte.

Es bleibt nun noch übrig, ein Verfahren zu finden, wodurch auf einfachere Weise der ganze Vanadingehalt von dem Molybdän getrennt werden kann, so wie auch zu entscheiden, ob die Vanadinsäure ein blofs zufälliger Bestandtheil dieses Gelbbleierzes ist, oder ob mit letzterem vanadinsaures Bleioxyd als selbstständiges Mineral zusammen vorkommt.

W.

Berichtigungen.

Seite 68 dieses Bandes, Zeile 16 von unten lies: „ein ein Paar Zoll langes“ statt „ein ein Pariser Zoll langes“.
Daselbst, Zeile 9 von unten lies „Pohl“ statt „Vohl“.

Ausgegeben den 24. Juni 1857.



